

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Obtención de tereftalonitrilo por amonioxidación de P-xileno

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ramón Alcántara Pedreira

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A - n.º 178

BIBLIOTECA UCM



5300125287

SECCION DE QUIMICAS

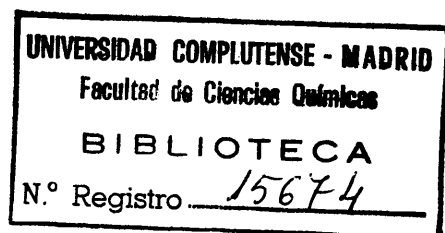


OBTENCION DE TEREFTALONITRILO POR AMONIOXIDACION DE P-XILENO

TESIS DOCTORAL

por

RAMON ALCANTARA PEDREIRA



Publicaciones de la Facultad de Ciencias

MADRID 1973

ISBN 84-500-5746-9

Depósito Legal: M. 12.573-1973
Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias
Universidad Complutense de Madrid

Esta investigación se ha realizado en los Laboratorios de la Cátedra de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella, a quien deseo exponer mi mayor agradecimiento por sus consejos y asesoramiento y también a los Dres. D. Fernando Camacho Rubio y D. José Luis Sotelo Sancho que con su ayuda, especialmente en la interpretación de resultados han hecho posible la consecución de este trabajo.

Así mismo he de agradecer a la Facultad de Ciencias la posibilidad de disponer del material adecuado, a la Comisaría de Protección Escolar la beca que me otorgó, a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas las facilidades que me han concedido y en general a todos aquellos que directa o indirectamente han contribuido a esta investigación.

Madrid, diciembre de 1.972.

I N D I C E

	<u>Pág</u>
I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCION	4
2.1. GENERALIDADES	4
2.1.1. Polimerización directa del tereftalonitrilo	6
2.1.2. Polimerización de la tereftalamida	6
2.1.3. Polimerización de la p-bencilendiamina ..	6
2.1.4. Polimerización del ácido tereftálico y del tereftalato de dimetilo	6
2.2. METODOS INDUSTRIALES DE FABRICACION DE NITRILOS AROMATICOS	9
2.3. MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACION DE TEREF-TALONITRILO	10
2.4. AMONIOXIDACION DE COMPUESTOS AROMATICOS	15
2.5. SINTESIS DEL TEREF-TALONITRILO POR AMONIOXIDACION	17
2.6. CONSIDERACIONES SOBRE LA OBTENCION DE DATOS CINETICOS	18
2.7. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	21
III. APARATO	22
3.1. REACTOR	22
3.2. SISTEMA DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES	24
3.3. SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTOS DE REACCION ..	28
3.4. SISTEMA DE CALEFACCION Y AISLAMIENTO TERMICO ..	30
3.5. SISTEMA DE REGULACION Y MEDIDA DE LA PRESION Y TEMPERATURA	31
3.5.1. Regulación de la presión	31
3.5.2. Regulación y medida de la temperatura ..	32
IV. PROCEDIMIENTO	33
4.1. PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO	33
4.2. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO	33
V. RESULTADOS	36
5.1. SELECCION DE CATALIZADOR	37

5.2. ESTUDIO CINETICO	37
5.2.1. Experimentos previos	37
5.2.2. Experimentos cinéticos	39
VI. DISCUSION DE RESULTADOS	52
6.1. SELECCION DE CATALIZADOR	52
6.2. EXPERIMENTOS CON EL CATALIZADOR SELECCIONADO	53
6.2.1. Variación de la actividad del cataliza-	
dor con el tiempo de utilización	53
6.2.2. Influencia de la relación molar amonia-	
co/xileno	54
6.2.3. Influencia de la relación molar oxígeno	
(aire)/xileno	55
6.2.4. Influencia de la temperatura	55
6.2.5. Influencia de la relación M/A	56
6.3. EXPERIMENTOS CINETICOS	63
6.3.1. Tratamiento semicuantitativo	63
6.3.2. Influencia de las etapas de transferen-	
cia de materia	83
6.3.3. Tratamiento de las etapas químicas	85
VII. CONCLUSIONES	123
VIII. RECOMENDACIONES	125
IX. APENDICES	126
9.1. APARATO: DETALLES Y ACCESORIOS	126
9.1.1. Detalles del aparato	126
9.1.2. Válvulas	126
9.1.3. Dispositivos de medida	126
9.1.3.1. Diafragmas de medida	126
9.1.4. Vaporizador de p-xileno	132
9.2. DETALLES DE PROCEDIMIENTO	135
9.2.1. Preparación de Catalizadores	135
9.2.1.1. Catalizador A-1	135
9.2.1.2. Catalizador A-2	137
9.2.1.3. Activación de la alúmina	137
9.2.2. Condiciones de fluidización	137
9.2.3. Métodos de análisis	139

9.2.3.1. Análisis de xileno no reac-	
cionado	139
9.2.3.2. Análisis de tereftalonitri-	
lo y tolunitrilo	140
9.2.3.3. Análisis de CO ₂	141
9.2.3.4. Análisis de HCN	141
9.2.4. Cálculo de un experimento	141
9.2.4.1. Cálculos de un experimento .	141
BIBLIOGRAFIA	159

I. RESUMEN

En esta Memoria se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la síntesis de tereftalonitrilo por amonioxidación de p-xileno en fase vapor en presencia de un catalizador oxidante mantenido en estado fluidizado.

Los procesos de oxidación directa de hidrocarburos aromáticos p-disustituídos para producir ácido tereftálico y sus derivados, materia prima para la fabricación de polímeros y fibras de gran importancia industrial, presentan numerosas dificultades bien por oxidarse fácilmente a CO_2 los productos obtenidos cuando se opera en fase vapor, bien por ser difícil la separación de los productos y por las pérdidas de catalizador implícitas en los procesos en fase líquida.

Sin embargo el bajo coste de los hidrocarburos que resultan de la industria petroleoquímica hace muy atractivo su uso como materia prima. Si en lugar de efectuar la oxidación aislada se verifica en presencia de amoníaco éste protege a los grupos carboxilo formados durante aquel proceso estabilizándolos en forma de grupo nitrilo. De este modo a partir del p-xileno puede obtenerse tereftalonitrilo, compuesto que se transforma directamente en ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, e incluso es utilizable como monómero para la fabricación de fibras. Además, por la reactividad del grupo nitrilo, constituye un excelente reactivo para la síntesis de otros compuestos aromáticos valiosos. Unidas estas propiedades a la escasa información que sobre este proceso se encontró en la bibliografía se consideró interesante plantear una investigación a fin de encontrar las condiciones óptimas para su desarrollo e intentar esclarecer el mecanismo por el que transcurre y las ecuaciones de velocidad correspondientes.

Para ello se montó una instalación que permitiese obtener los datos necesarios, en un reactor integral con el catalizador soportado en lecho fluidizado, que permite una excelente regulación de su temperatura muy importante en el caso de este proceso, muy exotérmico.

Una vez puestos a punto los métodos analíticos para la determinación cuantitativa de reaccionantes y productos se seleccionó el catalizador adecuado, ya utilizado en trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio. Está constituido por pentóxido de vanadio como componente fundamental junto a molibdato de hierro depositados sobre un soporte de alúmina activada.

Se estudió la variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización, comprobándose que se mantiene constante al menos durante siete horas (período que fue posible investigar). Además, después de utilizado, recupera todas sus propiedades iniciales por calefacción en corriente de aire.

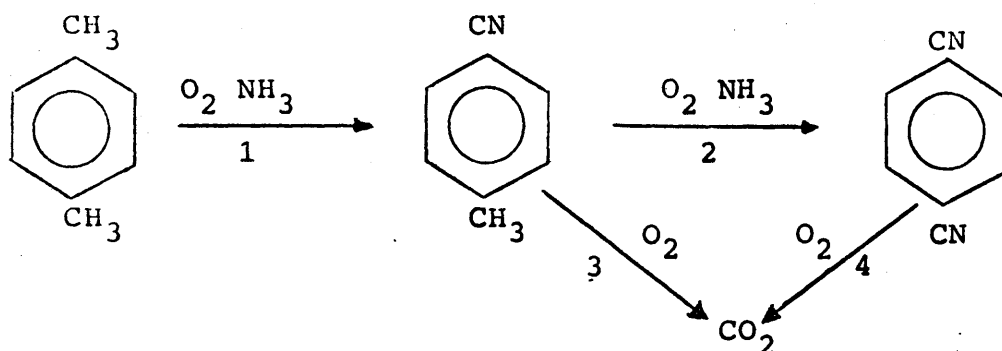
Se efectuaron 45 experimentos a fin de seleccionar los intervalos más adecuados para las distintas variables con miras al planteamiento del estudio cinético.

Desde el punto de vista de su desarrollo industrial el rendimiento óptimo y las condiciones más adecuadas se obtienen a temperatura de 410° con relación molar hidrocarburo:amoníaco:aire 1:5:80 y razón M/A de 542 gr/(mmoles xileno/minuto) en las que se alcanza una conversión total del p-xileno 98,98% obteniéndose rendimiento de 71% de tereftalónitrilo y como únicos subproductos dióxido de carbono y agua, que por su volatilidad muy diferente pueden separarse fácilmente del producto principal.

Para realizar el estudio cinético se efectuaron 64 experimentos útiles: a cuatro temperaturas (390, 400, 410 y 420°C), dos relaciones molares aire-xileno (60 y 80), dos

relaciones molares amoniaco-xileno (3 y 5) y cuatro razones M/A comprendidas entre 60 y 550 gr de catalizador / (mmol de p-xileno/min), correspondientes a cuatro masas de catalizador (50, 100, 200 y 300 gr).

Para la interpretación cinética del proceso se propone el siguiente esquema de "reacciones elementales"



en el que cada una de ellas supone a su vez otras varias reacciones cuya velocidad viene controlada por la oxidación del compuesto inicial, por su mayor lentitud.

Las cuatro reacciones que pueden tomarse como irreversibles, aparentemente transcurren con el oxígeno adsorbido sobre el catalizador y el compuesto aromático en fase gaseosa, estando controlada su velocidad por la etapa de reacción superficial, respondiendo a ecuaciones de la forma:

$$r_i = k p_i$$

siendo p_i la presión parcial del compuesto a oxidar.

Así se obtienen las siguientes expresiones para las velocidades netas de desaparición y aparición de los distintos reaccionantes y productos:

$$-\frac{dn_x}{d(M/A)} = k_1 n_x$$

$$\frac{dn_{TN}}{d(M/A)} = k_1 n_x - (k_2 + k_3) n_{TN}$$

$$\frac{dn_{TDN}}{d(M/A)} = k_2 n_{TN} - k_4 n_{TDN}$$

$$\frac{dn_c}{d(M/A)} = k_3 n_{TN} + k_4 n_{TDN}$$

que integradas simultáneamente por un método de diferencias finitas condujeron a una concordancia satisfactoria entre los rendimientos de los distintos productos calculados y experimentales, con diferencias en los puntos significativos menores del 10%.

II. INTRODUCCION

2.1. GENERALIDADES

El tereftalonitrilo o 1,4 diciano benceno es el dinitrilo del 1,4 benceno dicarboxílico (ácido tereftálico). A la temperatura ordinaria es un sólido blanco insoluble en agua y en la mayor parte de los disolventes orgánicos (sólo es parcialmente soluble en acetona, metanol y ácido acético). Se sublima fácilmente.

Las aplicaciones industriales se centran en:

i) Industria orgánica de síntesis: La elevada reactividad del grupo ciano hace de él un excelente compuesto intermedio para la síntesis de compuestos aromáticos.

ii) Industria de polímeros: La presencia de grupos activos en su molécula le permite intervenir en reacciones de polimerización. Por otra parte está directamente relacionado por i) con otras moléculas orgánicas de gran importancia como agentes polimerizantes tales como:

- a) Tereftalamida
- b) p-Bencilendiamina
- c) Tereftalato de dimetilo
- d) Acido tereftálico

Las aplicaciones del tereftalonitrilo como reactivo de síntesis son muy variadas; como ejemplo, sus derivados clorados constituyen excelentes herbicidas (1).

Aunque hoy día estas aplicaciones tienen escaso interés industrial un abaratamiento del producto haría cambiar posiblemente la situación. No obstante, las mayores posibilida-

des de utilización industrial del tereftalonitrilo radican en su polimerización o la de sus derivados. A continuación se pasa, pues, revista a las vías descritas en el apartado ii).

2.1.1. Polimerización directa del tereftalonitrilo

Muy recientemente (2) se ha conseguido la polimerización directa del tereftalonitrilo a 40 atm y 450°C.

2.1.2. Polimerización de la tereftalamida

La hidrólisis controlada del tereftalonitrilo conduce a la diamida correspondiente con rendimientos prácticamente cuantitativos (3). Este compuesto se copolimeriza con la hexametilentetraamina dando fibras que poseen mejor orientación y propiedades que las del nylon (4) (5).

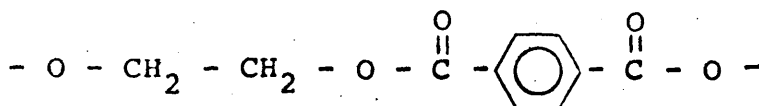
Los copolímeros de tereftalamida con otras amidas aromáticas tales como la p-benzamida proporcionan fibras de alto módulo de elasticidad que presentan gran resistencia a la elongación por tracción (6).

2.1.3. Polimerización de la p-bencilendiamina

Por hidrogenación del tereftalonitrilo se obtiene la p-bencilendiamina, que copolimeriza con compuestos dicarboxílicos y conduce a poliamidas (7) (8).

2.1.4. Polimerización del ácido tereftálico y del tereftalato de dimetilo.

Entre todos los polímeros que pueden obtenerse del ácido tereftálico y sus derivados sin duda el que tiene mayor interés industrial en la actualidad es el poliéster formado por copolimerización del ácido con etilenglicol, de estructura:



politereftalato de etilo que se obtiene bien por reacción entre ambos en presencia de catalizadores (9)(10) bien por transesterificación de tereftalato de dimetilo con etilenglicol (11)(12); este último método es preferido hoy día originando un polímero de peso molecular medio próximo a 9000 que se utiliza para fabricar fibras y películas resistentes a la hidrólisis y de notables propiedades mecánicas y térmicas; desde su aparición en 1949 con el nombre registrado de Terylene no han cesado de aparecer nuevas marcas no sólo con aplicación en el campo textil, sino cubriendo otras tan diversas como cintas magnéticas o aislantes eléctricos y películas.

En la figura 2.1. se ha representado la evolución del mercado de polímeros no celulósicos en los últimos años (13). Puede observarse que mientras la producción de las restantes fibras se mantiene estable o decrece, los poliésteres experimentan un crecimiento constante.

El ácido tereftálico puede dar otros polímeros, de importancia considerablemente menor; así con hexametilendiamina conduce a fibras poliamídicas de elevada elasticidad (14).

Por hidrólisis de tereftalonitrilo se obtiene con facilidad bien el ácido tereftálico (15)(16)(17) o su éster dimetílico (18)(19)(20). En una reciente patente (21) se describe incluso su esterificación directa con etilenglicol para dar polímeros a temperaturas inferiores a 190° a presión ordinaria, en presencia de catalizadores. La abundante bibliografía de patentes sobre la transformación de tereftalonitrilo en monómeros de interés o directamente en polímeros, de la que son una muestra las anteriores citas, da idea de las aplicaciones potenciales de este compuesto.

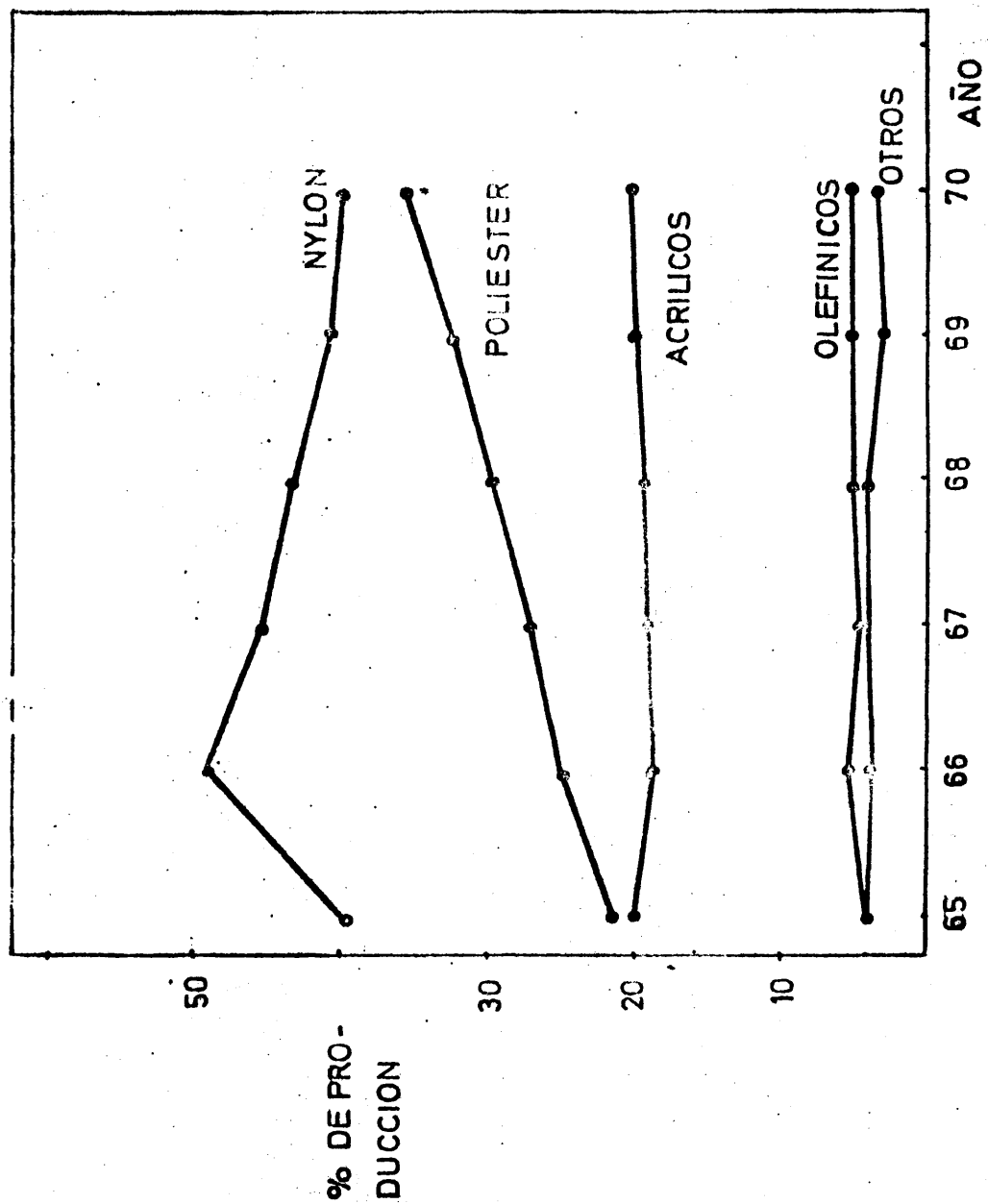
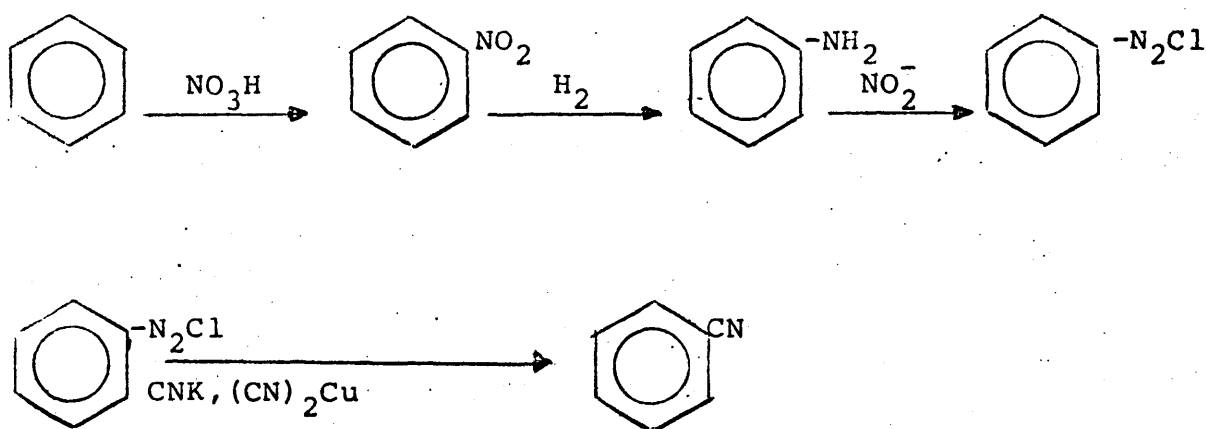


Figura 2.1
EVOLUCION DEL MERCADO DE FIBRAS

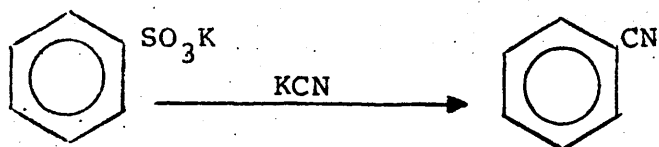
2.2. MÉTODOS INDUSTRIALES DE FABRICACION DE NITRILOS AROMÁTICOS.

A continuación se describen los principales métodos de fabricación de nitrilos aromáticos.

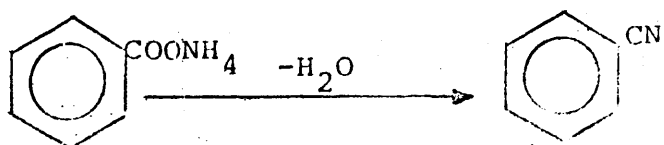
a) Sustitución indirecta de un hidrógeno unido al núcleo aromático por un grupo nitrilo



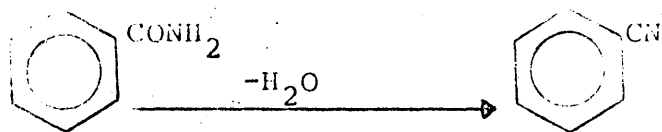
b) A partir del sulfonato de arilo



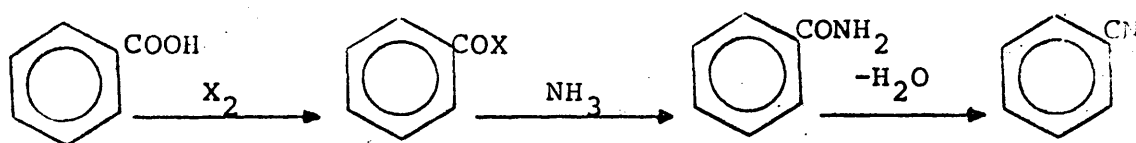
c) A partir de sales amónicas



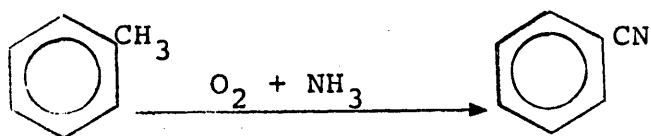
d) A partir de amidas



e) A partir de haluros de ácido o ácidos carboxílicos



f) Amoni-oxidación de hidrocarburos aromáticos



2.3: MATERIAS PRIMAS PARA FABRICACION DE TEREFTALONITRILO

Las posibles materias primas aromáticas utilizables como reaccionantes según los distintos procesos generales descritos en el apartado 2.2, aplicados a la síntesis de tereftalonitrilo son:

Proceso a) Benceno

b) P-benceno disulfonato potásico

c) Acido tereftálico o su sal amónica

d) Tereftalamida

e) Acido tereftálico o dicloruro de tereftaloilo.

f) P-xileno, p-cimeno, p-dietilbenceno o p-diisopropilbenceno.

De todos ellos resulta evidente que los hidrocarburos utilizados en los procesos a) y f) como materia prima se encuentran disponibles industrialmente en mayor cantidad y a menor precio que los restantes compuestos, debido a su producción directa en procesos petroquímicos.

De los cinco hidrocarburos citados es el benceno, sin duda, la materia prima más económica; sin embargo el proceso a) de producción de tereftalonitrilo requiere al menos cuatro etapas y conduce a gran número de subproductos (derivados orto y meta) como consecuencia de la sustitución aromática en el benceno, lo que le hace inviable hoy día.

De los otros cuatro, el p-xileno es sin duda el compuesto que se obtiene actualmente en mayor cantidad y a más bajo precio. El año 1971 se han producido en el mundo más de 2,5 millones de toneladas/año de este producto, creciendo esta cifra sin cesar como puede apreciarse en la figura 2.2. Paralelamente, el precio de p-xileno decrece continuamente, tanto a la economía de escala de las plantas como a la mejora de los métodos de separación de los tres isómeros del xileno. Fig. 2.3.

En España la capacidad de producción de p-xileno por vía petroquímica en 1971 puede cifrarse en 25.000 Tm/año, a un precio de 4,50-6 pts/Kg.

Los tres hidrocarburos restantes se producen en cantidades muy inferiores y a precio más elevado. En cuanto a la producción nacional sólo tiene interés mencionar como posible materia prima el p-cimeno obtenido a partir de la industria resinera fuertemente arraigada en nuestro país, aunque hoy día no puede competir con los productos obtenidos del petróleo.

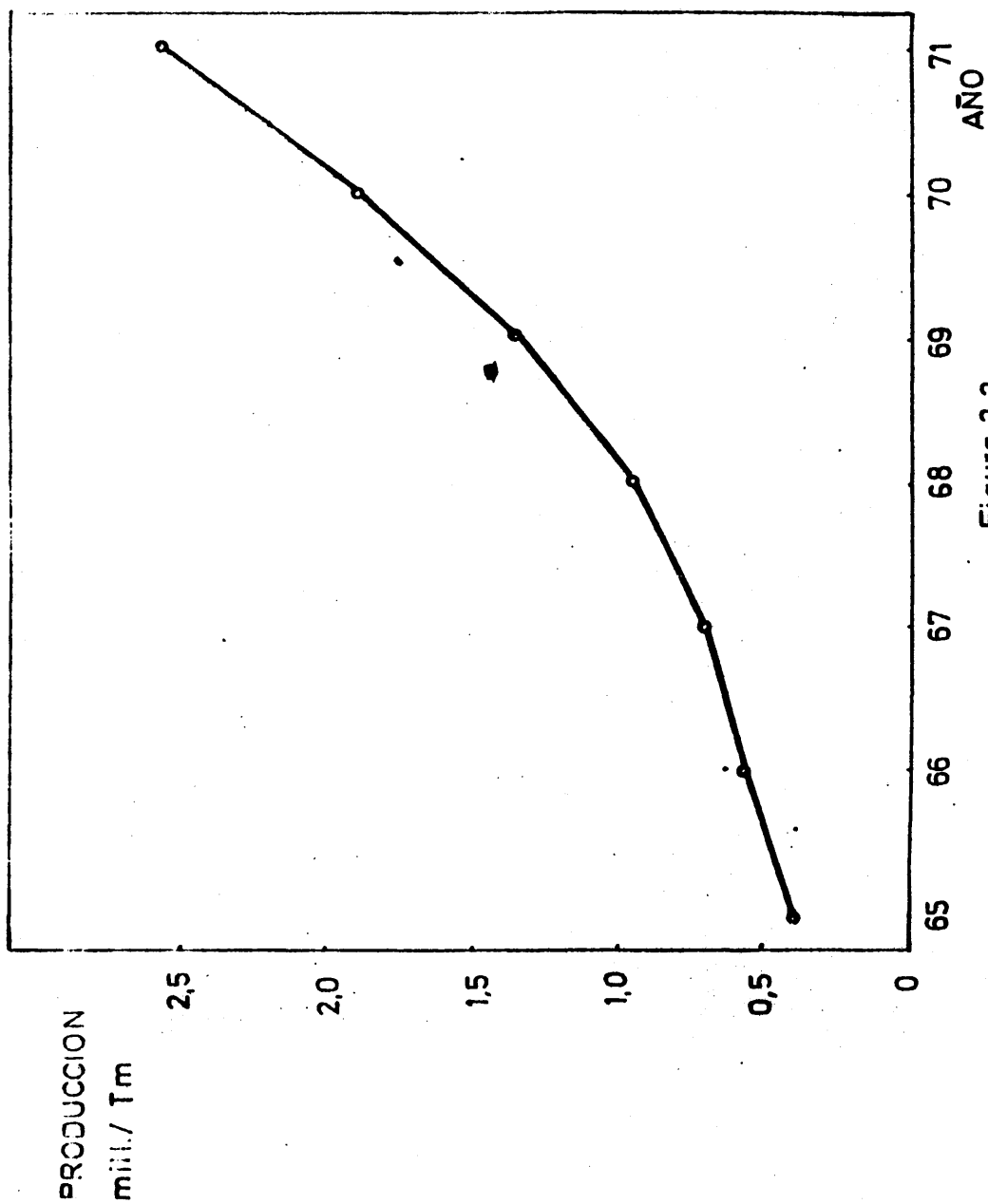


Figura 2.2

PRODUCCION DE P-XILENO EN EL MUNDO

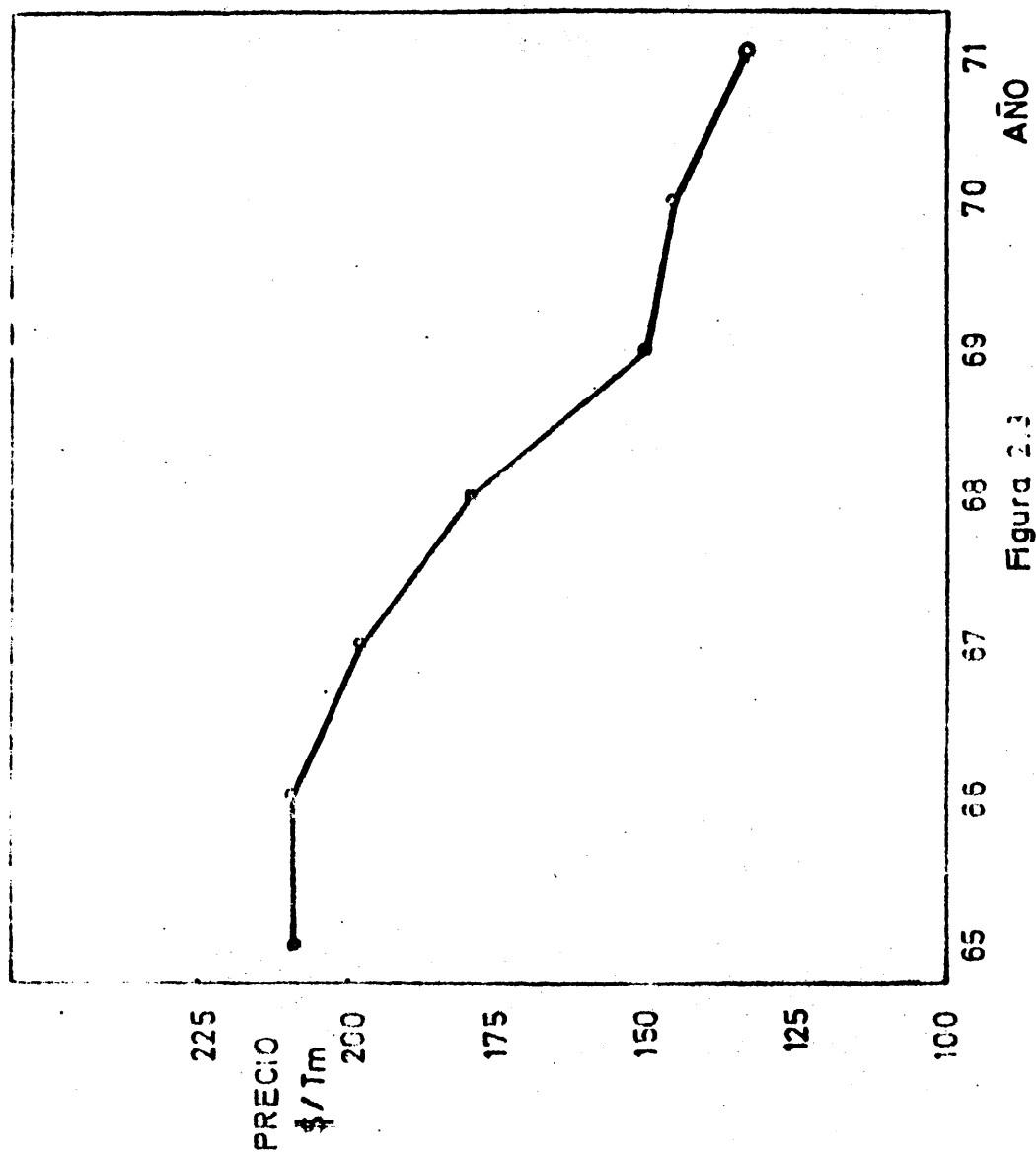


Figura 2.3
EVOLUCION DE PRECIOS DE P-XILENO EN USA

Prescindiendo de algunas vías de obtención de xileno, como la destilación de la hulla, que si bien han sido importantes en otra época actualmente ocupan un interés secundario, la mezcla de los tres isómeros se obtiene hoy día fundamentalmente por vía petroleoquímica a partir de la fracción BTX, aromática producida por reformado catalítico de naftas. La separación de los tres isómeros, de puntos de ebullición muy próximos (o-xileno, 144,4°C, m-xileno, 139,3°C, p-xileno 138,3°C), que incluso van acompañados de otros compuestos semejantes como etilbenceno (p.eb. 136,2°C), ha presentado numerosas dificultades y debido a la importancia de estos compuestos se han desarrollado numerosos métodos para conseguirla; así pueden citarse la cristalización fraccionada (22), isomerización (23) (24), extracción con disolventes selectivos (25) (26) terbutilación selectiva (27), sulfonación (26), separación selectiva por membranas permeables (28) y formación de complejos clatratos (29). Merecen especial mención tres métodos patentados muy recientemente; por una parte el proceso Parex de Universal Oil Products (U.O.P.) se basa en la adsorción selectiva del p-xileno; después de la separación el p-xileno se desorbe y se recupera por rectificación. Un proceso similar ha sido patentado por Toray Co (30). Por otra parte el C.N.R.S. de Francia ha desarrollado la separación de los isómeros por "metalación-destilación", proceso basado en la modificación de la volatilidad de los isómeros por formación de complejos con metales y posterior fraccionamiento.

Puede considerarse pues, que el problema de la separación de los tres isómeros del xileno se encuentra resuelto a escala industrial, aunque es previsible que en el futuro se seguirán dedicando numerosos medios para tratar de mejorarla.

En España fabrican xilol procedente de alquitrán de hulla numerosas empresas siderúrgicas como Altos Hornos de

Vizcaya y ENSIDESA; no obstante el contingente mayor procede de las instalaciones petroquímicas de CEPESA en Algeciras que actualmente prevee la ampliación para alcanzar las 80000 Tm/año de p-xileno, utilizando para la separación el citado método Parex. La mayor parte se dedicará a la fabricación de fibras, previéndose que será suficiente para abastecer el mercado nacional (31).

2.4. AMONIOXIDACION DE COMPUESTOS AROMATICOS

El bajo coste de los hidrocarburos obtenidos directamente en la industria petrolífera y petroquímica hace que su transformación directa en otros compuestos orgánicos sea siempre interesante. Desde 1920 se ha intentado preparar compuestos que contengan grupos nitrilo por reacción directa a partir de aquellos hidrocarburos. En 1922 Wohl (32) obtuvo ftalimida por reacción de naftaleno con aire y amoníaco; a partir de entonces son numerosísimos los trabajos que se realizan sobre este tipo de reacciones; así Andrussov (33) obtuvo cianuro de hidrógeno por reacción de metano con aire y amoníaco sobre catalizadores de rodio-platino y en 1945 Cosby (34) acrilonitrilo a partir de propileno.

Las primeras reacciones sobre hidrocarburos aromáticos se deben a este último autor, en 1949, que introdujo el grupo nitrilo sobre compuestos alquilaromáticos (35).

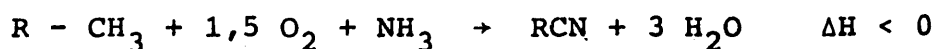
Desde 1958 se ha realizado también la reacción sobre compuestos aromáticos sustituidos como clorotolueno (36), cloroxileno (37) y otros, así como sobre núcleos heterocíclicos como el furfural (38) o el 2-metiltiofeno (39).

Las últimas tendencias parecen evolucionar a la reacción con amoníaco y aire de mezclas directas de refinería. Así, con la fracción de gasolinas 125° - 130°C, que contiene principalmente dimetilciclohexano se obtiene una mezcla de benzonitrilo, tolunitrilo y ftalonitrilos (40); con fracciones ligeras acrilonitrilo y metacrilonitrilo (41), etc.

Estos ejemplos son un índice del interés que presentan las reacciones de hidrocarburos y sus derivados con mezclas de amoniaco y aire, conocidas con nombres de amonioxidación, propuesto por la escuela americana y que se ha adoptado en la presente investigación, o como amonolisis-oxidativa, que propugna la escuela rusa de Suvurov.

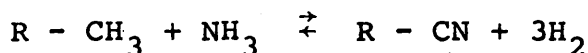
No obstante, y probablemente a causa de su interés industrial, gran número de trabajos existentes sobre estos procesos suministran escasa información sobre ellos, debido a que la mayor parte quedan cubiertos por patentes industriales.

Físico-químicamente la reacción de amonioxidación que puede esquematizarse por la ecuación



es irreversible y fuertemente exotérmica, verificándose únicamente en presencia de catalizadores.

Los precedentes de las reacciones de amonioxidación deben buscarse en las reacciones de amonolisis,

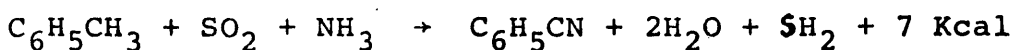


equilibrios muy endotérmicos. Estos procesos pueden desplazarse actuando sobre la presión parcial de amoniaco y sobre la temperatura, si bien el mayor inconveniente con que se tropieza es que los óxidos metálicos del catalizador se reducen por el hidrógeno perdiendo actividad rápidamente.

Las reacciones de amoni-oxidación han sido estudiadas por compañías industriales, existiendo tres grandes escuelas: en Estados Unidos los grupos de investigación de Soco y Vacuum Oil y Distillers Co.; en la Unión Soviética los grupos de Mektiev y Suvurov y en Japón Komori y Saito.

Uno de los aspectos fundamentales de las reacciones de amonioxidación es su carácter fuertemente exotérmico. Por

ello es esencial un control preciso de la temperatura de reacción ya que una elevación brusca de la misma puede provocar la descomposición del catalizador. Se han ideado varios métodos para paliar o evitar este hecho. Así Suvurov inyecta agua que al vaporizarse elimina gran parte del calor desprendido en la reacción y permite ampliar el margen de temperaturas de trabajo (61). Hoffman (62) es más radical sustituyendo el oxígeno por dióxido de azufre:



con lo que la tonalidad térmica de la reacción es mucho menor. Esta reacción, que más que amoni-oxidación debería denominarse de amoni-sulfonación, presenta el inconveniente de la elevada corrosividad de SO_2 y SH_2 que obliga al uso de materiales especiales.

Los catalizadores utilizados en los procesos de amonioxidación son muy variados en su composición si bien tienen como característica común ser catalizadores clásicos de oxidación. Como ejemplo, en la tabla 2.1 se indican la composición fundamental y los soportes utilizados en algunos catalizadores por diversas empresas o grupos de investigación.

2.5. SINTESIS DE TEREFTALONITRILO POR AMONIOXIDACION

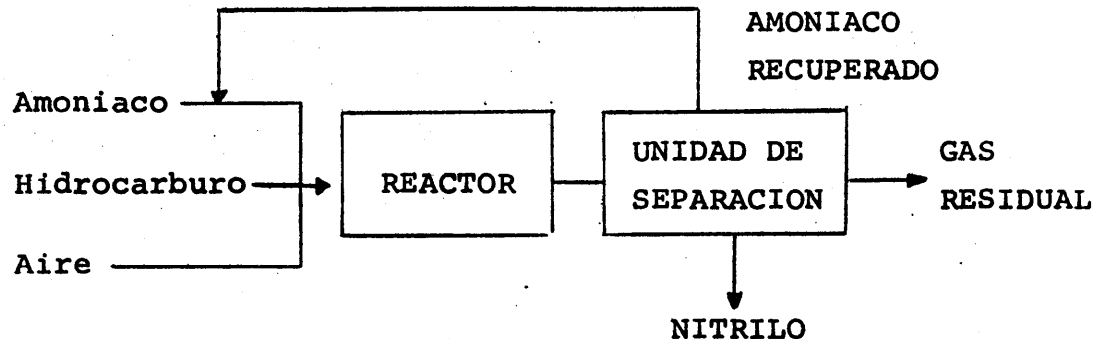
Existen varias patentes industrias sobre la fabricación de tereftalonitrilo a partir de materias primas muy diversas, como p-cimeno (34), xileno (35) p-diethylbenceno y p-diisopropilbenceno (49), etc. Solamente Suvurov trabajando con catalizadores de vanadato de estaño fundido y Ogata (50) con un catalizador de pentóxido de vanadio han investigado la influencia de algunas variables, especialmente sobre o y m-xilenos y la mezcla de los tres isómeros aunque en su trabajo sólo analizan tiempos de contacto muy reducidos, con rendimientos bajos de nitrilo.

TABLA 2.1

Catalizadores de amonioxidación

Empresa o grupo de investigación	Componentes activos	Soporte	Ref.
Höchst AG	V_2O_5, Cr_2O_3	SiO_3Mg $(SiO_3)_3Al_2$	(42)
Escuela de Mektiev	MoO_3, V_2O_5, Cr_2O_3	Al_2O_3	(43)
California Research Co.	V_2O_5, Pt	CSi	(44)
Halcon Int.	V_2O_5, Sb_2O_3, UO_3	Al_2O_3	(45)
Farbenf. Bayer	V_2O_5, MoO_3, TiO_2		(46)
Japan Catalytic	V_2O_5, As_2O_3	Tierra de diatomeas	(47)
Escuela de Suvurov	Vanadato de estaño Vanadato de titanio	fundidos	(48)
Nuestra investigación	V_2O_5, MoO_3 . Molibdato de Fe	Al_2O_3	

La producción de tereftalonitrilo por amonioxidación de p-xileno es un proceso muy simple que puede esquematizarse en el siguiente esquema



La escasa solubilidad del nitrilo en todos los disolventes hace que su separación del p-tolunitrilo y p-xileno no reaccionado, productos orgánicos que le acompañan y que son muy solubles en varios disolventes, resulte muy simple.

Ya se ha indicado que la aplicación industrial más interesante es su transformación en ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo.

El ácido tereftálico se obtiene actualmente por oxidación de p-xileno en fase líquida a presión elevada. Se utiliza un medio acético con catalizadores de cobalto y metil-isobutilcetona como activador. Por cada Kg de ácido producido se pierden 0,24 Kg de cetona y, aproximadamente, 1 gr de catalizador. Además el producto, antes de la polimerización exige una purificación. Estas razones hacen que el proceso indirecto propuesto pueda ser competitivo en principio por su elevado rendimiento y simplicidad de las etapas de purificación.

2.6. CONSIDERACIONES SOBRE LA OBTENCION DE DATOS CINETICOS

Un proceso catalítico heterogéneo continuo en fase gaseosa puede desarrollarse a) en reactores de lecho fijo y b) en reactores de lecho fluidizado, en cuanto a la posición relativa del catalizador.

El lecho fijo, muy utilizado en la práctica industrial, presenta varios inconvenientes debido a la deficiente transmisión de calor que le caracteriza, sobre todo en el caso de reacciones fuertemente exotérmicas, como son las de amonoxidación. En este aspecto el lecho fluidizado presenta ventajas innegables pues la transmisión de calor es excelente y se consigue una temperatura prácticamente uniforme a la vez que puede controlarse con mayor facilidad, lo que es de gran interés para la obtención de datos cinéticos.

Por otra parte la técnica del lecho fluidizado presenta algunos inconvenientes: el caudal de gas a través del reactor viene limitado por la velocidad mínima de fluidización y por la velocidad de arrastre de las partículas sólidas; la abrasión, origina la formación de partículas finas que salen con el gas efluyente; y la erosión de las paredes del reactor puede impurificar el catalizador.

Los datos experimentales necesarios para llegar a establecer el mecanismo de un proceso y deducir ecuaciones de velocidad para el mismo, se pueden obtener usando un reactor diferencial o un reactor integral.

Cuando un reactor tiene una altura de lecho catalítico suficientemente pequeña, para que al ser atravesado por la mezcla de reaccionantes, se originen en él variaciones muy pequeñas de composición, se dice que es diferencial. Por el contrario, reactor integral es aquél cuyo lecho catalítico tiene una altura finita, y por ello origina variaciones importantes en la composición de la mezcla reaccionante.

En el primero, la velocidad se mide directamente puesto que puede hacerse $\frac{dn}{d(M/A)} = \frac{\Delta n}{\Delta(M/A)}$. Sin embargo presenta la desventaja de exigir técnicas analíticas muy precisas para poder detectar cuantitativamente la variación "diferencial" experimentable por la composición.

El reactor integral no proporciona directamente la velocidad de reacción, que debe medirse a partir de la pendiente de la curva de distribución rendimiento-razón M/A , pero permite una técnica analítica menos rigurosa.

En nuestro caso, dada la complejidad de la mezcla resultante y las técnicas analíticas disponibles se eligió para desarrollar la investigación un reactor integral con el catalizador en lecho fluidizado.

3.7. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores pareció interesante realizar una investigación sobre la amonio oxidación de p-xileno con los siguientes objetivos:

1. Montaje de un reactor integral de lecho fluidizado con los necesarios accesorios para el control de las distintas variables que permita la obtención de datos cinéticos.

2. Puesta a punto de los métodos analíticos para analizar cuantitativamente los productos de reacción.

3. Selección del catalizador idóneo para el desarrollo de la reacción y estudio de su actividad.

4. Selección de los intervalos más adecuados para las distintas variables.

5. Obtención de las curvas de distribución de productos necesarias para el estudio cinético.

6. Deducción de un mecanismo que explique el comportamiento del proceso y de las ecuaciones de velocidad correspondientes con las que puedan diseñarse reactores donde llevarlo a cabo.

III. APARATO

Para la realización de todos los experimentos se ha utilizado un aparato cuyo esquema se muestra en la figura 3.1. Para su descripción se divide en las siguientes partes:

- Reactor
- Sistema de alimentación de reaccionantes.
- Sistema de recogida de los productos de reacción.
- Sistema de calefacción y aislamiento térmico.
- Regulación y medida de temperatura y presión.

3.1. REACTOR

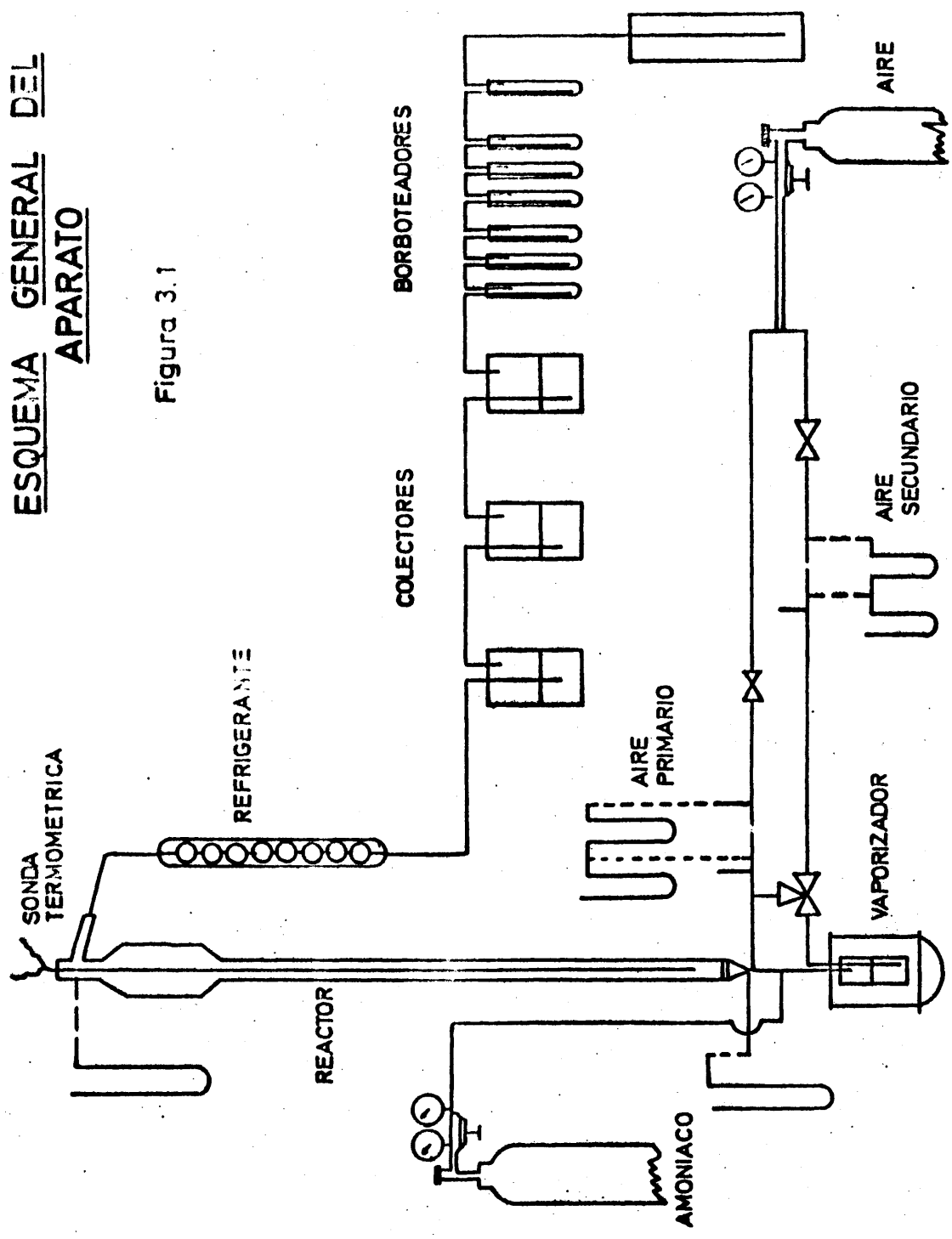
El reactor está constituido por un tubo cilíndrico de vidrio Pirex de 3 cm de diámetro que lleva soldada cerca de su extremo inferior una placa porosa de vidrio sinterizado que soporta el catalizador y permite el paso de la mezcla gaseosa reaccionante, distribuyéndola uniformemente por toda la sección del tubo y favoreciendo una fluidización homogénea.

Por su parte inferior el reactor finaliza en una unión de rótula, que permite conectarlo de forma hermética al sistema de alimentación. En el extremo superior del tubo que contiene el catalizador el reactor se ensancha a fin de reducir la velocidad del gas y evitar en lo posible el arrastre de partículas finas de catalizador. Los productos de reacción salen del reactor por una tubuladura lateral, soldada al ensanchamiento, provista así mismo en su extremo de una rótula a la que se conecta el sistema de recogida de productos.

En la parte superior del ensanchamiento existe una boca

ESQUEMA GENERAL DEL APARATO

Figura 3.1



esmerilada que permite la carga y descarga del reactor, su limpieza y la introducción de una sonda termométrica que lleva los elementos sensibles para la regulación y medida de la temperatura en cualquier punto a lo largo del eje del reactor.

En el apéndice 9 se dan las medidas y otros detalles tanto del reactor como de otras partes del aparato.

3.2. SISTEMA DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES

Los reaccionantes son dos gases (aire y amoniaco) y un líquido (p-xileno), que es preciso vaporizar antes de su entrada al reactor. En principio se pensó alimentar el p-xileno desde un pequeño depósito (bureta) midiendo su caudal con un rotámetro; sin embargo, aquél era tan reducido que no se encontró ningún aparato comercial capaz de proporcionar una lectura suficientemente precisa. Por ello se desechó esta posibilidad eligiendo como sistema de alimentación la vaporización del p-xileno líquido por arrastre con un gas inerte que burbujea a su través, técnica que ya era conocida en nuestros laboratorios por haber sido empleada con éxito en una investigación anterior (49). Como fluido de arrastre se utilizó una fracción del aire alimentado como reaccionante, a la que en adelante denominaremos aire secundario. En la figura 3.2. se presenta un esquema del sistema de alimentación de p-xileno. En un matraz cilíndrico dotado de tapa esmerilada se introduce el recipiente-vaporizador que contiene el reaccionante líquido. El matraz se llena parcialmente con agua destilada que se mantiene a ebullición con una manta de calefacción con objeto de proporcionar una temperatura uniforme en el vaporizador. Por el burbujeador B de este último entra el aire secundario saliendo la mezcla vaporizada por el conducto C hacia el reactor. La tapa esmerilada del matraz va provista de un refrigerante de reflujo para evitar pérdidas del fluido calefactor.

SISTEMA PARA ALIMENTACION DEL p-XILENO

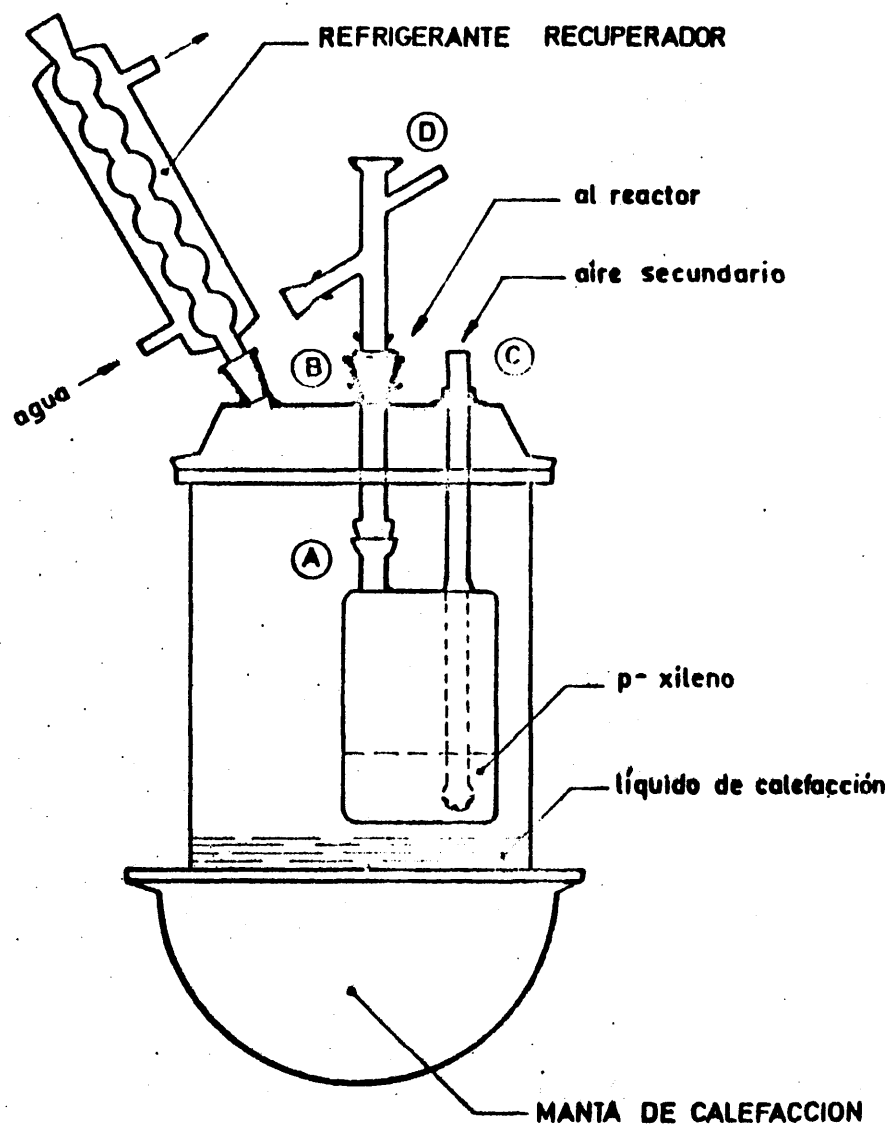


Figura 3.2

En la conducción de aire secundario se inserta una válvula de aguja de doble rosca, de diseño especial de nuestro laboratorio que permite la regulación de caudales de gas muy pequeños, y un diafragma para la medida del caudal con un manómetro diferencial de aceite de silicona, debido a la solubilidad del amoníaco en agua.

El aire procede de un cilindro de acero donde el gas se encuentra a alta presión. Un manorreductor reduce ésta, manteniéndola además en un valor constante. Como ya se ha indicado, la corriente se escinde en dos: el aire secundario utilizado en el vaporizador y la corriente principal, o aire primario, que se alimenta directamente a la base del reactor uniéndose a la mezcla gaseosa que procede de aquél.

El caudal de aire primario se regula y mide de forma similar a la descrita para el aire secundario.

Durante el período de estabilización previo a la reacción, debe evitarse el paso de aire a través del vaporizador para que no haya arrastre de xileno que falsearía la meda del caudal alimentado de este reaccionante, que se hace por pesada del vaporizador antes y después del experimento. Para ello se dispuso una llave de tres vías que permite dirigir el aire al vaporizador o unirla a la corriente de aire primario y, una segunda llave de paso que permite igualar la presión en el vaporizador y en el conducto de aire secundario; de no hacerlo así se correría el riesgo de que el xileno se desplazase hacia la llave de tres vías (fig. 3.3).

El amoníaco gas alimentado procede de un cilindro de acero donde se encuentra a presión en equilibrio con el líquido. El caudal necesario, muy pequeño, se consigue de forma aproximada con una primera válvula de aguja situada a la salida del cilindro y con una válvula de aguja de regulación fina, de diseño similar a las utilizadas en la regulación de los caudales de aire, construida en acero, y dis-

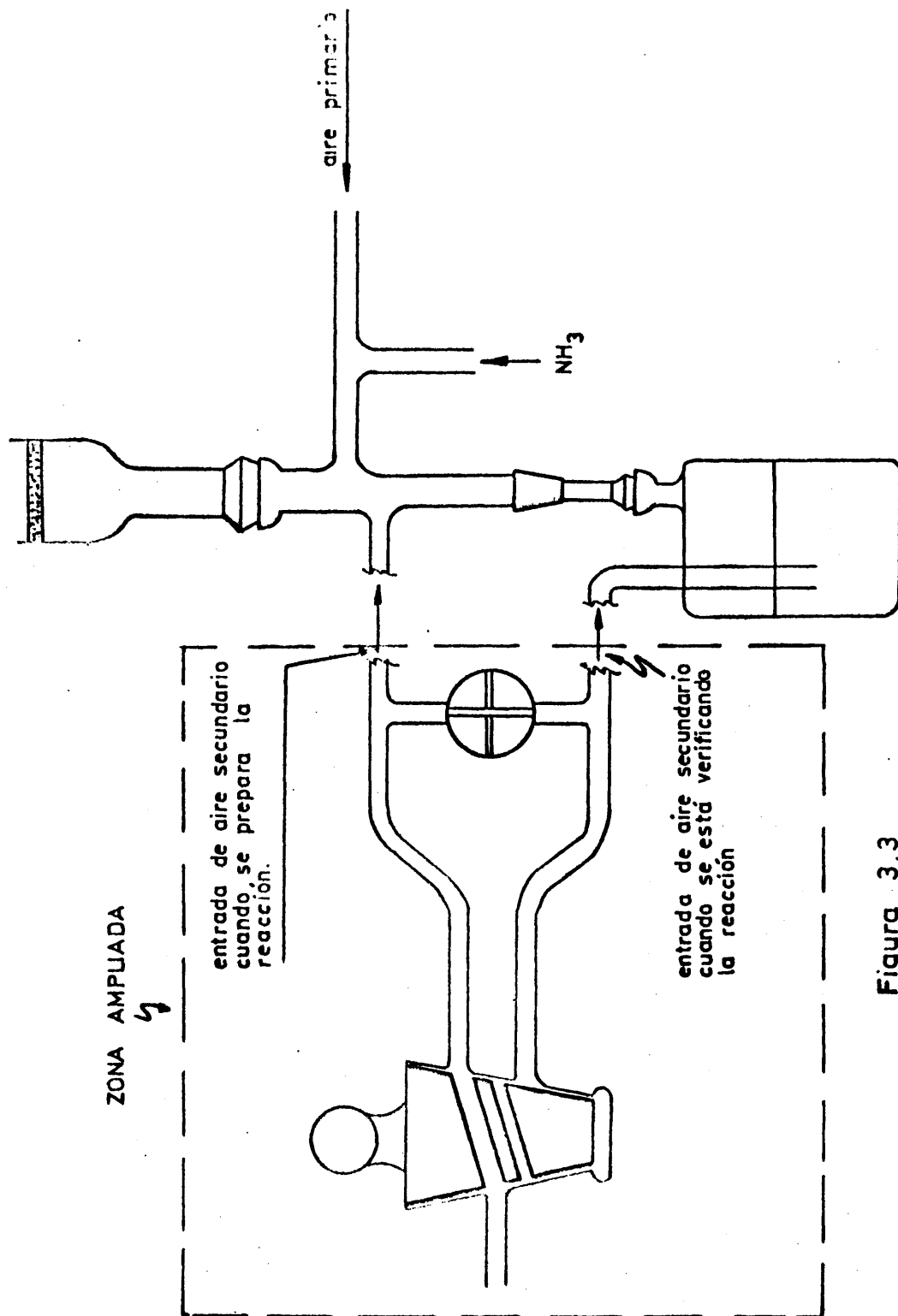


Figura 3.3

ESQUEMA DEL SISTEMA DE ALIMENTACION DE AIRE

puesta en serie con la anterior. Con tal sistema se producían frecuentes variaciones en el caudal debido a fluctuaciones en la presión por lo que entre ambas válvulas se instaló un depósito de acero de 20 lts que actuaba como pulmón, amortiguando las variaciones de presión. Mediante un manómetro de mercurio conectado al recipiente y abierto a la atmósfera se fijaba una sobrepresión en el interior suficiente para proporcionar el caudal deseado, manteniendo dicho valor dentro de ± 2 mm de Hg. La medida del caudal se efectúa con un diafragma de la forma habitual.

En el Apéndice se dan detalles de los calibrados de los diafragmas de aire y amoníaco y del vaporizador de p-xileno.

Todas las corrientes de alimentación, aire primario, amoníaco y p-xileno vaporizado-aire secundario; se unen en la cruz de la base inmediatamente antes de entrar al reactor.

3.3. SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTOS DE REACCION

Como productos de reacción se obtienen gases (dióxido de carbono, cianuro de hidrógeno, amoníaco, nitrógeno, oxígeno), líquidos (tolunitrilo y p-xileno no reaccionados) y un sólido (tereftalonitrilo). La heterogeneidad y diferencia de propiedades físicas y químicas de los mismos fue causa de numerosos problemas, tales como obstrucciones de producto sólido, dificultad en la disolución por la presencia de gases insolubles y diferente solubilidad de los distintos compuestos, entre otros.

Después de varias pruebas se seleccionó el sistema que se esquematiza en la figura 3.4. A la salida del reactor los gases y vapores pasan a un colector vacío donde los productos que son sólidos y líquidos a temperatura ambiente condensan parcialmente. A continuación, atraviesan un refrigerante de bolas donde condensan la mayor parte de los productos pasando los gases no condensados a un burbujeador que contiene una mezcla de acetona, agua y ácido acético; a

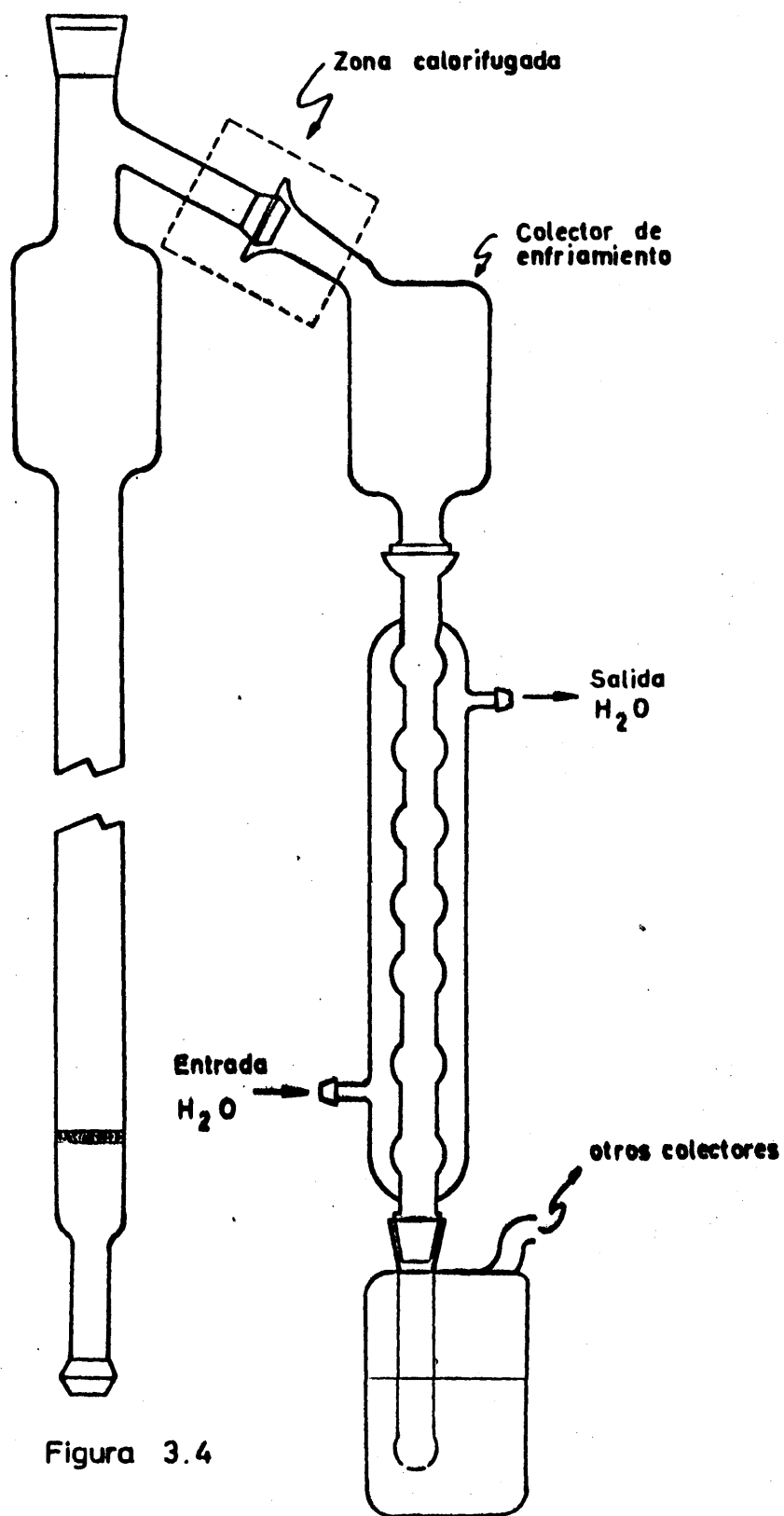


Figura 3.4

SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTO

continuación atraviesan cinco colectores con una disolución al 2% de ácido acético en acetona. La acetona disuelve los nitrilos formados utilizándose agua (en el primer colector) y ácido acético, respectivamente para disolver las trazas de carbonato amónico que puedan formarse y para descomponer las sales amónicas, carbamato, carbonato y cianuro y poder determinar posteriormente de forma cuantitativa el dióxido de carbono producido por descarboxilación. El amoniaco no reaccionado queda retenido en parte por el ácido acético; a continuación de los seis colectores se colocan dos que contienen 50 c.c. de ácido sulfúrico 2N para completar la absorción del amoniaco. Finalmente se colocan seis colectores con 50 c.c. de hidróxido sódico 2N, cada uno, para retener el dióxido de carbono y uno, conteniendo agua de barita, para comprobar que no escapa nada a la atmósfera.

La caída de presión provocada por los colectores fue tan elevada que los experimentos se realizaron siempre a 800 mm Hg.

3.4. SISTEMA DE CALEFACCION Y AISLAMIENTO TERMICO

Para la realización de los experimentos es preciso calentar en distintas zonas del aparato a fin de:

I) Alcanzar y mantener en el reactor la temperatura deseada (390-430°C).

II) Mantener en ebullición el agua del vaporizador.

III) Evitar la condensación del xileno a la entrada del reactor.

IV) Evitar la condensación de los productos de reacción antes del tren de recogida.

I) La calefacción del reactor se consigue mediante seis resistencias eléctricas arrolladas sobre un refractario y colocadas equidistantes alrededor del reactor y paralelas a

su eje.

El conjunto de las seis resistencias, está rodeado por una envoltura cilíndrica de vidrio Pirex con objeto de disminuir las pérdidas caloríficas sin impedir la visión del lecho catalítico. Las seis resistencias se agrupan en dos sistemas independientes: El primero, formado por tres resistencias en paralelo se conecta directamente a 125 voltios y el segundo, con las tres restantes, se une a la salida de un autotransformador que regula la potencia suministrada y por tanto la temperatura que se alcanza en el reactor.

II) La calefacción del matraz del vaporizador se consigue con una manta de calefacción de 1200 W. potencia suficiente para alcanzar una ebullición regular.

III) La cruz de la base se calienta con un hilo de resistencia conectado a un autotransformador de salidas múltiples que permite seleccionar la tensión suficiente para evitar la condensación del p-xileno. Toda la cruz se aísla con pasta de amianto.

IV) El ensanchamiento del reactor se aísla con dos tubos concéntricos de amianto-cemento. El más interno lleva arrollada una resistencia eléctrica, conectada al autotransformador citado en III). Entre los dos tubos se coloca un aislante de lana de roca. La tubuladura lateral de conexión al tren de colectores se aísla del modo ya indicado para evitar condensaciones de tereftalonitrilo.

3.5. SISTEMA DE REGULACION Y MEDIDA DE PRESION Y TEMPERATURA.

3.5.1. Regulación de la presión

A fin de eliminar la posible influencia de la presión sobre la velocidad de reacción, todos los experimentos se efectuaron a presión constante de 800 mm de Hg, superior en todos los casos a la suma de la presión atmosférica, y las

pérdidas de carga debidas al paso del gas por el lecho catalítico y por el sistema de recogida. Para completar aquel valor se hace que el gas residual venza la presión hidrostática que le opone una determinada altura de líquido colocado en un tubo.

3.5.3. Regulación y medida de la temperatura

La temperatura del lecho catalítico debe regularse y medirse con exactitud dada la gran influencia que tiene sobre la velocidad de reacción. La medida se hace mediante un elemento sensible de resistencia de Pt-W-85 unido a un registrador Fischer Porter con escalas que cubren intervalos de 100°C y que permiten la lectura con un error menor de 1°C. Para mantener automáticamente la temperatura del reactor en el valor deseado se utiliza un controlador de la misma marca que permite una regulación dentro de $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$.

En los restantes puntos la regulación y medida de la temperatura tiene por objeto únicamente evitar condensaciones, por lo que no son tan críticas. El aporte de calor a los mismos se regula manualmente variando la tensión eléctrica aportada a las resistencias por los autotransformadores. Las temperaturas se miden bien mediante termómetros graduados en décimas de grado, si es posible, bien de forma similar a la descrita para el reactor, con ayuda del mismo registrador.

IV. PROCEDIMIENTO

4.1. PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO

En cada experimento se fijan las siguientes variables:

- Temperatura
- Relación molar Aire/xileno
- Relación molar Amoníaco/xileno
- Razón M/A
- Presión

En todos los experimentos se trabajó con un caudal total de gas igual a 1,5 veces el caudal mínimo de fluidización, es decir 2700 c.c/minuto.

Conocido el caudal total de operación y de acuerdo con las relaciones molares de aire/xileno y amoniaco/xileno deseado, se calculan los caudales necesarios de los tres reaccionantes. A partir de los valores obtenidos, en la gráfica de calibrado del vaporizador de xileno se deduce el caudal de aire secundario, y a partir de la curva de calibrado de su diafragma la diferencia de alturas manométricas correspondientes, Δh_2 . El caudal de aire primario será la diferencia entre el caudal total de aire y el determinado anteriormente, operándose de forma análoga a la descrita para el aire secundario para determinar las diferencias de altura manométricas correspondientes al aire primario y al amoniaco Δh y Δh_m . A partir del caudal de xileno y del valor M/A deseado se calcula inmediatamente la masa de catalizador necesaria.

4.2. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Una vez pesada la masa de catalizador calculada se introduce en el reactor. Se llena el vaporizador con p-xileno pe-

sándolo cuidadosamente y se conecta a la cruz de la base en el interior del matraz vaporizador.

Se abre la botella de aire comprimido, fijándose en el panel los valores previstos de Δh_m para que circulen los caudales calculados anteriormente. Se dispone la llave de dos vías en el circuito de aire secundario de manera que éste no pase a través del vaporizador, teniendo cuidado de abrir la llave transversal que iguale las presiones del vaporizador y reactor. Se cierran todos los circuitos de calefacción y se fija en el regulador la temperatura de operación, conectándose el registrador de temperatura.

Cuando el líquido de calefacción del vaporizador de p-xileno (agua destilada) hierve de forma continua y en el lecho catalítico se ha alcanzado la temperatura de reacción deseada, se abre la botella de amoniaco y se fija en el pulmón regulador intermedio una presión constante, haciéndose circular el caudal de amoniaco calculado anteriormente. Se comprueba que las temperaturas de la zona de entrada al reactor sean 5-6°C inferiores a la temperatura de reacción y la temperatura del ensanchamiento y salida de productos del reactor unos 10° - 20° por encima de la misma.

Cuando las distintas variables se mantienen estacionarias se acopla el sistema de recogida de productos, y se regula la posición del burbujeador final de manera que la presión en el reactor sea 800 mm de Hg.

Para iniciar el experimento, basta comunicar el circuíto de aire secundario con el vaporizador de p-xileno y anotar el tiempo de comienzo. Como la reacción tiene carácter exotérmico, es conveniente que unos minutos antes de iniciar la reacción se reduzca la alimentación de energía eléctrica para compensar el desprendimiento de calor que produce el desarrollo de la reacción.

La duración de los experimentos osciló entre 30 y 200 minutos.

Finalizado el experimento, se recogen y aforan los productos de reacción de los colectores analizándose p-xileno, terftalonitrilo y tolunitrilo por cromatografía de gases y dióxido de carbono por volumetría ácido-base, siguiendo los métodos que se describen en el Apéndice 9.2.3.

El vaporizador de p-xileno se seca cuidadosamente y se deja enfriar, pesándose para determinar el p-xileno alimentado durante el experimento.

En cada experimento se controlan las siguientes magnitudes:

- P_{atm} presión atmosférica, mm de Hg.
- $P_{p.d.}$ presión después del diafragma medidor.
- P_i presión en la entrada del reactor mm de Hg.
- ΔP pérdida de presión a través del lecho catalítico, mm de Hg.
- Δh_1 lectura del manómetro diferencial correspondiente al diafragma medidor del caudal de aire primario, mm de líquido.
- Δh_2 lectura del manómetro diferencial correspondiente al diafragma medidor del caudal de aire secundario, mm de líquido.
- Δh_m lectura del manómetro diferencial correspondiente al diafragma medidor del caudal de amoníaco, mm de líquido.
- M masa del catalizador, gr.
- Δm masa de p-xileno alimentado, gr.
- θ tiempo de duración del experimento, minutos.

La temperatura del lecho catalítico se medía y registraba cada 80 segundos; el registro gráfico permitía determinar la temperatura media de reacción y su desviación máxima

V. Resultados

En la presentación de resultados se utilizan los siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento en un producto } i &= n_i = \\ &= \frac{\text{moles de xileno que se transforman en } i}{\text{moles de xileno alimentado}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Conversión (\% en moles):} \\ &= \frac{\text{moles de xileno que se transforman en productos}}{\text{moles de xileno alimentado}} \cdot 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Selectividad (\% en moles)} &= \\ &= \frac{\text{moles de xileno que se transforman en tereftalonitrilo}}{\text{moles de xileno que se transforman en productos}} \cdot 100 \end{aligned}$$

Para denominar a los distintos productos se utilizan los siguientes subíndices:

X = xileno

TD = tolunitrilo

TDN = tereftalonitrilo

C = dióxido de carbono

O = otros productos

Las variables que se consideran son:

- Presión, mm Hg
- Temperatura, °C
- Relación molar amoniaco/xileno
- Relación molar aire/xileno

- Razón M/A : $\frac{\text{grs de catalizador}}{\text{mmoles de p-xileno/minuto}}$

5.1. SELECCION DE CATALIZADOR

Se ensayaron dos catalizadores de oxidación, que denominaremos A.1 y A.2. El primero, de composición

V_2O_5	10%
MoO_3	2%
Molibdato de hierro	1%
P_2O_5	1,5%
Alúmina	85,5%

ya propuesto en una investigación anterior, realizada en nuestros laboratorios, de oxidación en fase vapor de dialcohilbencenos (50).

El segundo catalizador A.2 tiene la misma composición que A.1 pero se ha suprimido el pentóxido de fósforo.

Se investigó con ambos catalizadores la influencia de la temperatura sobre los rendimientos a relación molar, razón M/A y caudal de gas alimentado al reactor constantes.

En las tablas 5.1 y 5.2 se reflejan los resultados obtenidos con ambos catalizadores, así como las condiciones de operación.

5.2. ESTUDIO CINETICO

5.2.1. Experimentos previos

i) Variación de la actividad del catalizador seleccionado (A.2).

A fin de analizar la variación de la actividad con el tiempo de utilización se realizaron 10 experimentos con una duración variable entre 10 y 400 min, distribuidos en dos

series: en la primera, experimentos V.1 a V.6, se utilizó en todos los casos 100 gr de catalizador recién activado en la forma habitual. En la segunda, V.7 a V.10, se utilizó un catalizador envejecido previamente durante una hora con aire. En todos los casos se operó en las mismas condiciones análogas a las del experimento S4.

En cada experimento de esta serie se analizó solamente el producto principal tereftalonitrilo. En las tablas 5.3 y 5.4 se reseñan los resultados obtenidos.

ii) Influencia de las etapas de transferencia de materia.

Se efectuaron tres experimentos en las mismas condiciones de temperatura, relaciones molares y razón M/A, variando la velocidad de paso del gas a través del reactor, y por tanto el caudal de p-xileno alimentado, A. Para conseguir la constancia de la razón M/A en tales condiciones fue preciso variar proporcionalmente la masa de catalizador, en la forma que refleja la tabla 5.5, junto con los resultados obtenidos.

iii) Influencia de la relación molar de amoníaco

Para investigar la influencia de la relación molar amoníaco/xileno se realizó una serie de siete experimentos a 420°C y razón M/A = 112 (grs/(mmoles xileno/min)), variando dicha razón de 2 (valor estequiométrico para tereftalonitrilo) a 8 moles de amoníaco por mol de hidrocarburo. La relación aire/xileno se mantuvo constante en todos los experimentos = 60. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.6.

iv) Influencia de la relación molar de aire

Se realizaron seis experimentos a 400°C y razón M/A = 112. La relación amoníaco-xileno se mantuvo en todos ellos igual a 5, variándose la relación aire/xileno desde

40 a 90 moles aire/mol xileno. Los resultados se reseñan en la tabla 5.7.

v) Influencia de la temperatura

Se analizó el intervalo comprendido entre 390 y 425°C, realizándose siete experimentos en los que se mantuvieron constantes la razón M/A, 400 gr/(mmoles/min), relación aire/xileno, 60/1, y relación amoniaco/xileno, 5/1.

Los resultados se indican en la tabla 5.8.

5.2.2. Experimentos cinéticos

Con el fin de obtener las curvas de distribución de los productos se han realizado 64 experimentos que corresponden a 4 temperaturas (390, 400, 410 y 420°C), 2 relaciones molares aire/xileno, (60/1, 80/1), 2 relaciones molares amoniaco/xileno (3/1, 5/1) y 4 masas de catalizador (50, 100, 200 300 gr).

Para tabularlos hemos utilizado la siguiente clave:

1° número relación molar <u>xileno:amoniaco:aire</u>	2° número <u>temperatura</u>	3° número <u>masa catalizador</u>
1 <> 1:3:60	1 <> 390	1 <> 50 gr
2 <> 1:5:60	2 <> 400	2 <> 100 gr
3 <> 1:3:80	3 <> 410	3 <> 200 gr
4 <> 1:5:80	4 <> 420	4 <> 300 gr

En las tablas 5.9 a 5.12 se encuentran los resultados obtenidos.

TABLA 5.1.

Selección del catalizador

Resultados obtenidos con el catalizador A-1

Masa del catalizador 100 gr Tamaño 80 - 100 mallas/pulgada
 Relación aire/xileno = 60 M/A = 112 . $\frac{(\text{gr}/\text{minuto})}{\text{mmoles xileno}}$
 Presión en el reactor : 800 mm Relación amoniaco/xileno = 5

Exp	T°C	n _x	n _{TDN}	n _{TN}	n _C	n _O	Conversión %	Selectividad %
S-1	385	0,7566	0,0403	0,1755	0,0132	0,0144	24,34	16,55
S-2	390	0,6934	0,0543	0,2102	0,0517	0,01264	30,63	17,72
S-3	395	0,6460	0,0781	0,2304	0,0195	0,0260	35,40	22,06
S-4	400	0,6234	0,0931	0,2433	0,0215	0,0187	37,66	24,72
S-5		NO	FLUIDIZA					

TABLA 5.2.

Selección del catalizador

Resultados obtenidos con el catalizador A-2

Masa del catalizador 100 gr Tamaño 80 - 100 mallas/pulgada

Relación aire/xileno = 60

$$M/A = 112 \cdot \frac{(\text{gr})(\text{minuto})}{\text{mmoles xileno}}$$

Presión en el reactor : 800 mm Relación amoniaco/xileno = 5

Exp	T°C	n _x	n _{TDN}	n _{TN}	n _c	n _c	Conversión %	Selectividad %
S-6	385	0,7850	0,0501	0,1366	0,0140	0,0143	21,50	23,30
S-7	395	0,6531	0,0677	0,2412	0,0180	0,0210	34,69	19,22
S-8	405	0,5438	0,0998	0,3206	0,0201	0,0517	45,22	21,92
S-9	415	0,4553	0,1676	0,3251	0,0305	0,0215	54,47	30,76
S-10	420	0,4175	0,1903	0,3360	0,0387	0,0175	58,25	32,67
S-11	425	0,3885	0,2565	0,2932	0,0433	0,0185	61,15	41,94

1
41
1

TABLA 5.3.

Variación de la actividad del catalizador

Catalizador A-2 Tamaño 80 - 100 mallas/pulgada
Masa catalizador = 100 gr Relación M/A = 112 . $\frac{(\text{gr})(\text{minuto})}{\text{mmoles p-xileno}}$
Relación aire/xileno = 60 Relación amoniaco/xileno = 5
Temperatura = 420°C Presión en el reactor : 800 mm

Exp.	Tiempo min	n _{TDN}
V-1	10	0,1435
V-2	25	0,1665
V-3	50	0,1935
V-4	100	0,1791
V-5	200	0,2043
V-6	400	0,1901

TABLA 5.4.

Variación de la actividad del catalizador

Catalizador A-2 Tamaño 80 - 100 mallas/pulgada
Masa catalizador = 100 gr Relación M/A = 112 $\frac{\text{(gr)}(\text{minuto})}{\text{mmoles p-xileno}}$
Relación aire/xileno = 60 Relación amoniaco/xileno = 5
Temperatura = 420°C Presión en el reactor : 800 mm

Observaciones: En cada experimento el catalizador se activó durante 1 hora en corriente de aire

Exp.	Tiempo min	n _{TDN}
V-7	10	0,1233
V-8	25	0,1433
V-9	50	0,1886
V-10	100	0,1925

TABLA 5.5.

Influencia de las etapas de transferencia

Catalizador A-2

Tamaño 80 - 100 mallas/pulgada

Relación molar aire/xileno = 60

Relación molar amoníaco/xileno = 5

Temperatura = 420°C

Presión en el reactor 800 mm

$$\text{Relación } M/A = 112 \frac{(\text{gr})(\text{minuto})}{\text{mmoles xileno}}$$

Observaciones: Se ha empleado en todo el experimento catalizador envejecido durante 100 minutos

Exp.	Masa de ca- talizador	Caudal total mmoles/minuto	n _x	n _{TDN}	n _{TN}	n _C	n _O
D-1	50	25	0,4021	0,1985	0,3381	0,0397	0,0216
D-2	100	50	0,4175	0,1903	0,3360	0,0387	0,0175
D-3	200	100	0,4073	0,1875	0,3425	0,0367	0,0260

TABLA 5.6.

Influencia de la relación molar amoniaco/xileno

Catalizador A-2 Tamaño 80 - 100 mallas/pulg
Masa del catalizador: 100 gr M/A = $112 \cdot \frac{(\text{gr})(\text{minuto})}{\text{mmoles xileno}}$
Temperatura 420°C Presión en el reactor 800 mm

Relación aire/xileno = 60

Exp	Relación amoniaco/xileno	n_x	n_{TDN}	n_{TN}	n_c	n_o	Conversión	Selectividad
N-1	2	0,4307	0,1181	0,3859	0,0510	0,0143	56,93	20,74
N-2	3	0,3966	0,1874	0,3725	0,0350	0,085	60,34	31,05
N-3	4	0,4087	0,1918	0,3445	0,0363	0,0187	59,13	32,43
N-4	5	0,416	0,2878	0,3429	0,0340	0,0037	58,84	35,31
N-5	6	0,4235	0,1731	0,3552	0,0281	0,0201	57,65	30,02
N-6	7	0,4405	0,1632	0,3459	0,0231	0,0273	55,95	28,43
N-7	8	0,4573	0,1591	0,3326	0,0216	0,0294	54,72	29,07

TABLA 5.7.

Influencia de la relación molar aire/xileno

Catalizador A-2 Tamaño 80 - 100 mallas/pulg
Masa catalizador 100 gr M/A = 112 . $\frac{(\text{gr})(\text{minuto})}{\text{mmoles xileno}}$
Temperatura 400°C Presión en el reactor 800 mm

Relación molar amoniaco/xileno = 5

Exp	Relación aire/xileno	n_x	n_{TDN}	n_{TN}	n_c	n_o	Conversión %	Selectividad %
A-1	40	0,6635	0,0632	0,2436	0,0154	0,0143	33,65	18,75
A-2	50	0,6445	0,0731	0,2500	0,0123	0,0201	35,55	20,56
A-3	60	0,6206	0,0838	0,2721	0,010	0,0125	37,94	22,09
A-4	70	0,6531	0,0843	0,2341	0,0101	0,0202	34,87	24,18
A-5	80	0,6786	0,0682	0,2260	0,0089	0,0183	32,14	21,22
A-6	90	0,6934	0,0542	0,2244	0,0087	0,0193	30,66	17,67

TABLA 5.8.

Influencia de la temperatura

Catalizador A-2		Tamaño 80 - 100 mallas/pulg						
Masa catalizador 300 gr		M/A = 400 $\frac{(\text{gr})(\text{minuto})}{\text{mmoles xileno}}$						
Relación molar aire/xileno = 60		Relación molar amoniaco/xileno = 5						
Exp.	T°C	n _x	n _{TDN}	n _{TN}	n _c	n _o	Conversión %	Selectividad %
T-1	390	0,2239	0,2918	0,3650	0,1038	0,0135	77,61	37,59
T-2	395	0,1433	0,4366	0,2961	0,1101	0,0199	85,87	51,01
T-3	400	0,0679	0,5717	0,2197	0,1154	0,0253	93,21	61,33
T-4	405	0,0343	0,6301	0,1831	0,1515	0,0010	96,57	65,25
T-5	410	0,0079	0,6467	0,1456	0,1797	0,0201	99,21	65,18
T-6	415	0,0027	0,6603	0,1041	0,2105	0,0244	99,73	66,08
T-7	420	0,0019	0,6765	0,0641	0,2360	0,0315	99,81	67,88
T-8	425	0,6010	0,6510	0,0512	0,2766	0,0212	99,90	65,16

TABLA 5.9

Experimentos cinéticos

Temperatura 390°C

Presión total 800 mm

Exp	NH ₃ /xil	Aire/xil	M/A	n _x	n _c	n _{TN}	n _{TDN}
111	3	60	64	0,8380	0,0020	0,1250	0,0075
112	3	60	130	0,6573	0,0155	0,2552	0,0351
113	3	60	274	0,3886	0,0485	0,3903	0,1403
114	3	60	419	0,1601	0,1000	0,4055	0,3050
211	5	60	65	0,8197	0,0040	0,1351	0,0125
212	5	60	140	0,6351	0,0175	0,2756	0,0500
213	5	60	273	0,3549	0,0503	0,4262	0,1301
214	5	60	405	0,2194	0,1100	0,3377	0,3188
311	3	80	92	0,7850	0,0050	0,1615	0,0250
312	3	80	177	0,6021	0,0171	0,2885	0,0648
313	3	80	356	0,2700	0,0688	0,4215	0,2053
314	3	80	492	0,1503	0,1289	0,2601	0,4490
411	5	80	90	0,8000	0,0050	0,1515	0,0198
412	5	80	186	0,5747	0,0201	0,2955	0,0750
413	5	80	356	0,3005	0,0606	0,3705	0,2458
414	5	80	542	0,1350	0,1650	0,1500	0,5500

TABLA 5.10

Experimentos cinéticos

Temperatura 400°C

Presión total 800 mm

Exp	NH ₃ /xil	Aire/xil	M/A	n _x	n _c	n _{TN}	n _{TDN}
121	3	60	64	0,7696	0,0035	0,1765	0,0245
122	3	60	130	0,5597	0,0190	0,2805	0,1150
123	3	60	274	0,2160	0,0600	0,3235	0,4000
124	3	60	419	0,1051	0,1292	0,2755	0,5971
221	5	60	65	0,7500	0,0045	0,1950	0,0250
222	5	60	140	0,4951	0,0200	0,3255	0,1301
223	5	60	273	0,2200	0,0600	0,3515	0,3603
224	5	60	405	0,1006	0,1283	0,1901	0,5803
321	3	80	92	0,6601	0,0060	0,2510	0,0552
322	3	80	177	0,4603	0,0220	0,3201	0,1773
323	3	80	356	0,1402	0,0825	0,2455	0,5298
324	3	80	492	0,0750	0,1528	0,1503	0,6150
421	5	80	90	0,7050	0,0091	0,1855	0,0648
422	5	80	186	0,4425	0,0270	0,3285	0,1750
423	5	80	356	0,1553	0,0748	0,2845	0,4849
424	5	80	542	0,0602	0,1800	0,0603	0,7000

TABLA 5.11

Experimentos cinéticos

Temperatura 410°C

Presión 800 mm

Exp	NH ₃ /xil	Aire/xil	M/A	n _x	n _c	n _{TN}	n _{TDN}
131	3	60	64	0,6450	0,0103	0,2765	0,0500
132	3	60	130	0,3747	0,0340	0,3815	0,1599
133	3	60	274	0,0903	0,1000	0,2685	0,5400
134	3	60	419	0,0303	0,2037	0,1065	0,6468
231	5	60	65	0,6301	0,0070	0,2765	0,0450
232	5	60	140	0,3450	0,0250	0,4165	0,1750
233	5	60	273	0,1000	0,0800	0,2685	0,5350
234	5	60	405	0,0350	0,1650	0,1377	0,6600
331	3	80	92	0,5435	0,0150	0,3401	0,0748
332	3	80	177	0,2650	0,0400	0,4575	0,2200
333	3	80	356	0,0455	0,1250	0,2215	0,6250
334	3	80	492	0,0189	0,2199	0,0852	0,6753
431	5	80	90	0,5403	0,0150	0,3485	0,0900
432	5	80	186	0,2203	0,0446	0,4727	0,2300
433	5	80	356	0,0501	0,1302	0,2250	0,6050
434	5	80	542	0,0102	0,2660	0,0200	0,7150

TABLA 5.12

Experimentos cinéticos

Temperatura 420°C

Presión 800 mm

Exp	NH ₃ /xil	Aire/xil	M/A	n _x	n _c	n _{TN}	n _{TDN}
141	3	60	64	0,5648	0,0150	0,3305	0,0850
142	3	60	130	0,3098	0,0450	0,4096	0,2250
143	3	60	274	0,0701	0,1005	0,2241	0,6050
144	3	60	419	0,0151	0,2560	0,0515	0,6767
241	5	60	65	0,5998	0,0106	0,2750	0,0797
242	5	60	140	0,2901	0,0400	0,4202	0,2315
243	5	60	273	0,0700	0,1250	0,1845	0,6150
244	5	60	405	0,0180	0,2200	0,0655	0,6899
341	3	80	92	0,4548	0,0197	0,4010	0,1000
342	3	80	177	0,2101	0,0650	0,4325	0,2503
343	3	80	356	0,0298	0,1700	0,1625	0,6348
344	3	80	492	0,0060	0,2849	0,0355	0,6620
441	5	80	90	0,4549	0,0212	0,3925	0,1151
442	5	80	186	0,1802	0,0554	0,4415	0,3005
443	5	80	356	0,0297	0,1705	0,1428	0,6522
444	5	80	542	0,0052	0,3000	0,0125	0,7050

VI. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1. SELECCION DE CATALIZADOR

Los catalizadores utilizados en investigaciones precedentes sobre amonioxidación (46,47) presentan una función esencialmente oxidante. En nuestros laboratorios se han realizado diversos trabajos de oxidación (50,54,55) disponiéndose de un catalizador, cuya composición se optimizó en los mismos, que ha proporcionado excelentes resultados. Por estas razones, en principio, se escogió este catalizador, constituido por pentóxido de vanadio como componente principal sobre alúmina activada como soporte, como base para la presente investigación; su composición detallada y la preparación se describen en el apéndice 9.2.1.1. En lo sucesivo lo denominaremos A-1.

Para explorar el comportamiento del mismo en la amonioxidación de p-xileno se realizó la serie de experimentos S en los que, a razón M/A y relaciones molares constantes, se varió la temperatura de reacción; en la figura 6.1 se han representado los rendimientos obtenidos reseñados en la tabla 5.1 frente a la temperatura. Se observa que a partir de 400° el lecho catalítico deja de fluidizar por producirse sinterizaciones o aglomeraciones parciales. En las investigaciones precedentes no se había producido este hecho, sin duda por operarse a temperaturas inferiores. No obstante, en la citada figura puede apreciarse que en los experimentos llevados a cabo por debajo de la citada temperatura el rendimiento de tereftalonitrilo presenta un marcado carácter creciente con aquella, por lo que es deseable poder utilizar temperaturas lo más elevadas posibles. Con tal fin se modificó la composición del catalizador prescindiendo del pentóxido de fósforo, componente al que

se atribuyó el defecto aludido. Se preparó un nuevo catalizador, denominado A-2 de idéntica composición que A-1, excepción hecha de la ausencia de P_2O_5 . Con el mismo se efectuó una serie paralela de experimentos, cuyos resultados, indicados en la tabla 5.2 se han presentado de la misma forma en la figura 6.2. La fluidización fue excelente en todo el intervalo de temperaturas investigado, 385 - 425°C. Analizando las curvas de rendimiento, de tereftalonitrilo, producto principal, se observa que sigue siendo creciente en todo el intervalo, por lo que en principio parece aconsejable ampliar éste. Sin embargo, las restantes condiciones en que se hicieron estos experimentos no eran las óptimas, por lo que se prefirió seleccionar los valores de la temperatura de reacción más adecuados en condiciones más idóneas para las restantes variables.

6.2. EXPERIMENTOS CON EL CATALIZADOR SELECCIONADO

6.2.1. Variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización.

En los trabajos precedentes ya citados realizados con este catalizador, se estudió la variación de su actividad con el tiempo de utilización (49) (51) encontrándose que permanecía prácticamente constante al menos durante doce horas. Una vez utilizado se podía regenerar por calefacción en corriente de aire renovando todas las propiedades del catalizador recién preparado.

Al presentar el proceso de amonioxidación en estudio diferencias con las reacciones de oxidación en las que se investigó la actividad de este catalizador y, sobre todo, al operarse a temperatura muy superior, se realizó la serie de experimentos V a fin de comprobar la validez de aquellos datos. Los resultados obtenidos, reflejados en la tabla 5.3, se han representado gráficamente en la figura 6.3. Se observa que durante los primeros 50 minutos el catalizador muestra una menor actividad, más patente si ha

sido activado sólo en presencia de aire (línea de trazos) que si se ha utilizado mezcla aire-amoniaco (línea continua). A partir de este momento los rendimientos se mantienen constantes en todo el período de tiempo analizado (aproximadamente 7 horas) que no pudo ampliarse más debido a dificultades en la recogida de los productos sólidos.

En todos los experimentos posteriores se utilizó siempre catalizador envejecido durante 50 minutos como mínimo y utilizado durante menos de 400 sin haber sido regenerado.

6.2.2. Influencia de la relación molar de amoniaco/xileno

A fin de seleccionar los valores más adecuados para la relación molar amoniaco-hidrocarburo se realizó la serie de experimentos N cuyos resultados se encuentran en la tabla 5.6 que se han representado gráficamente en la figura 6.4, indicándose la variación de rendimientos, selectividad y conversión con la citada relación.

Estequiométricamente cada mol. de hidrocarburo debe necesitar dos moles de amoniaco para su transformación en el dinitrilo correspondiente.

Puede apreciarse que el valor máximo de la conversión se consigue en el intervalo de 2 a 5 moles de amoniaco por mol de xileno, mientras que los valores óptimos de la selectividad corresponden a la zona de relaciones molares de 3 a 5, coincidiendo el rendimiento más elevado de tereftalonitrilo con este último valor.

Este comportamiento puede explicarse fácilmente teniendo en cuenta que el amoniaco interviene evitando que los productos intermedios de oxidación se transformen en dióxido de carbono. Para valores próximos al estequiométrico la cantidad relativa de amoniaco es pequeña y la protección es menor siendo más alto el porcentaje de CO_2 en los productos. Al aumentar la proporción de amoniaco puede apreciarse como va disminuyendo el rendimiento de CO_2 . Sin embargo por enci

ma de la relación molar 5 conversión, selectividad y rendimiento en tereftalonitrilo disminuyen, sin duda debido a una disminución en la presión parcial de oxígeno, a costa del aumento que experimenta la de amoníaco.

De cualquier manera la influencia de la relación molar amoníaco-xileno no es muy acusada. Para el estudio cinético se seleccionaron para la misma los valores 3 y 5.

6.2.3. Influencia de la relación molar oxígeno (aire)/hidrocarburo.

En la figura 6.5 se han representado de la misma forma los datos experimentales de la serie A (tabla 5.7) en los que se varió la relación molar aire-xileno. En principio cabría pensar que el aumento de la presión parcial de oxígeno debería conducir siempre a un incremento en la conversión. Sin embargo en la práctica por encima de una relación situada alrededor de 60 moles de aire por mol de xileno tiende a decrecer, probablemente por un efecto de dilución de la mezcla.

El rendimiento óptimo en dinitrilo puede situarse en el intervalo 60 - 80, valores que se eligieron para esta variable en el estudio cinético.

De cualquier modo, su efecto no es muy intenso, aunque más acusado que en el caso de la relación amoníaco-xileno.

6.2.4. Influencia de la temperatura

La figura 6.6. presenta los rendimientos, conversión y selectividad frente a la temperatura, obtenidos en la serie de experimentos T, efectuados para analizar la influencia de esta variable que, naturalmente, es mucho más acusada que las precedentes. En ella se ve que tanto los rendimientos como la selectividad y la conversión crecen rápidamente hasta 410°C, tendiendo a estabilizarse todos excepto toluni

trilo (que sigue decreciendo) y dióxido de carbono (que continúa aumentando) por encima de esta temperatura. El rendimiento del tereftalonitrilo se estabiliza en 0,67 hasta 420°C decreciendo suavemente posteriormente.

En esta serie, realizada en condiciones de reacción más próximas a las óptimas que la serie de experimentos S de selección del catalizador, se deduce como intervalo de temperaturas más adecuado 390 - 420°C eligiéndose para el estudio cinético cuatro valores (dada la gran influencia de la misma), 390, 400, 410 y 420°C.

6.2.5. Influencia de la razón M/A

La serie de experimentos S (selección de catalizador) y T (influencia de la temperatura) están realizadas en las mismas condiciones, variando únicamente la masa de catalizador, 100 y 300 gr, respectivamente, y consecuentemente la razón M/A, puesto que el caudal de alimentación de xileno, A, fue prácticamente constante (M/A : 112 y 400).

Comparando los rendimientos alcanzados en experimentos correspondientes de ambas series se ve la gran influencia de esta variable sobre los mismos. Por esta razón con miras al estudio cinético, se pensó modificar dicha razón entre los límites más amplios que permitiera la instalación experimental y, simultáneamente conseguir los valores más elevados posibles para la misma. El caudal de alimentación de p-xileno viene impuesto por las condiciones de fluidización del catalizador que además dependen poco de la altura de lecho en el reactor, y la masa máxima que puede situarse en éste sin que se produzcan arrastres son 300 gr aproximadamente. Así se obtiene un valor máximo de la razón M/A que oscila entre 400 y 550 gramos de catalizador/mmoles/min según la relación molar utilizada. Para el estudio cinético se eligieron los valores de M/A correspondientes a masas de catalizador de 50 - 100 - 200 y 300 grs.

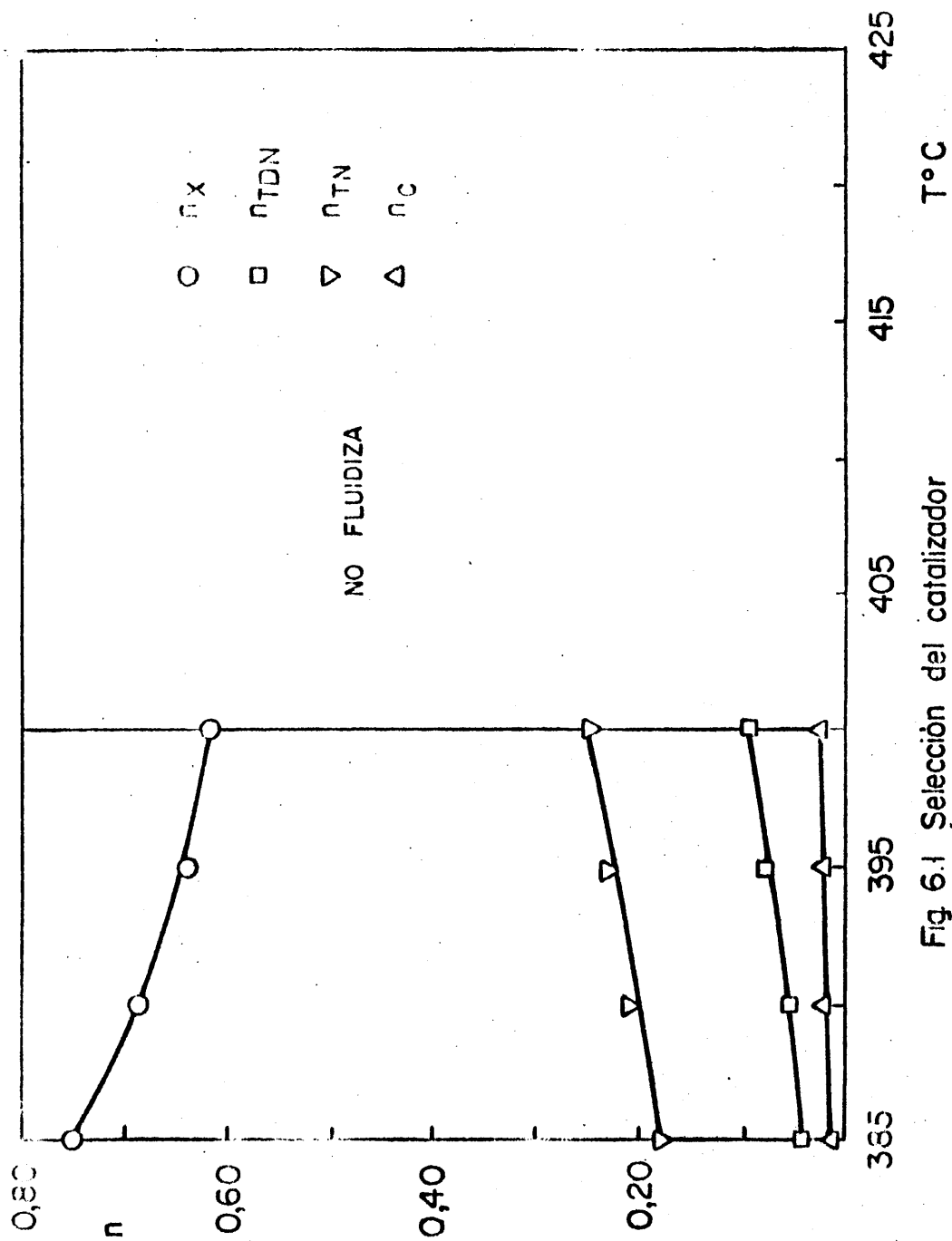


Fig 6.1 Selección del catalizador
Catalizador A - I

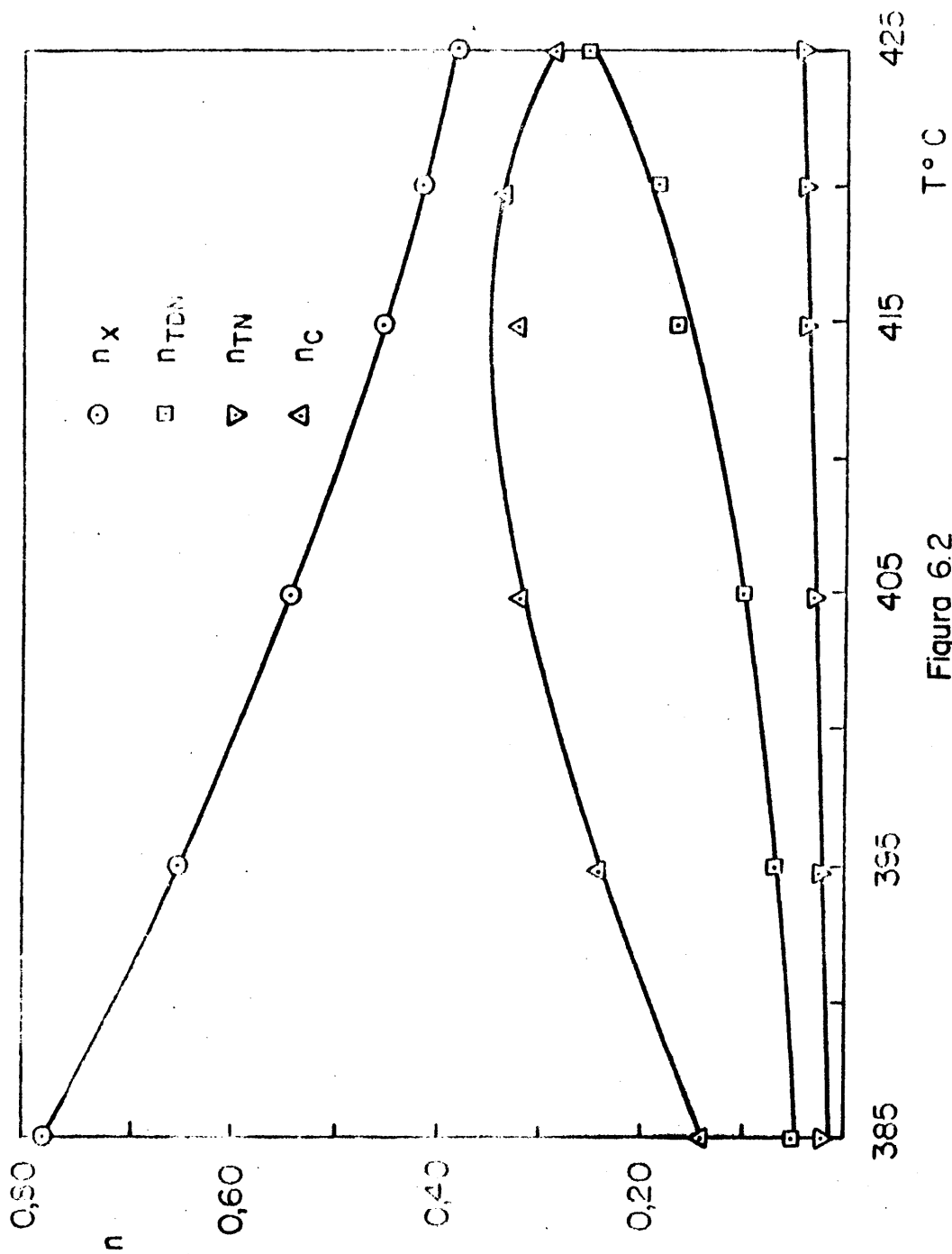


Figura 6.2
Selección de catalizador
Catalizador A 2

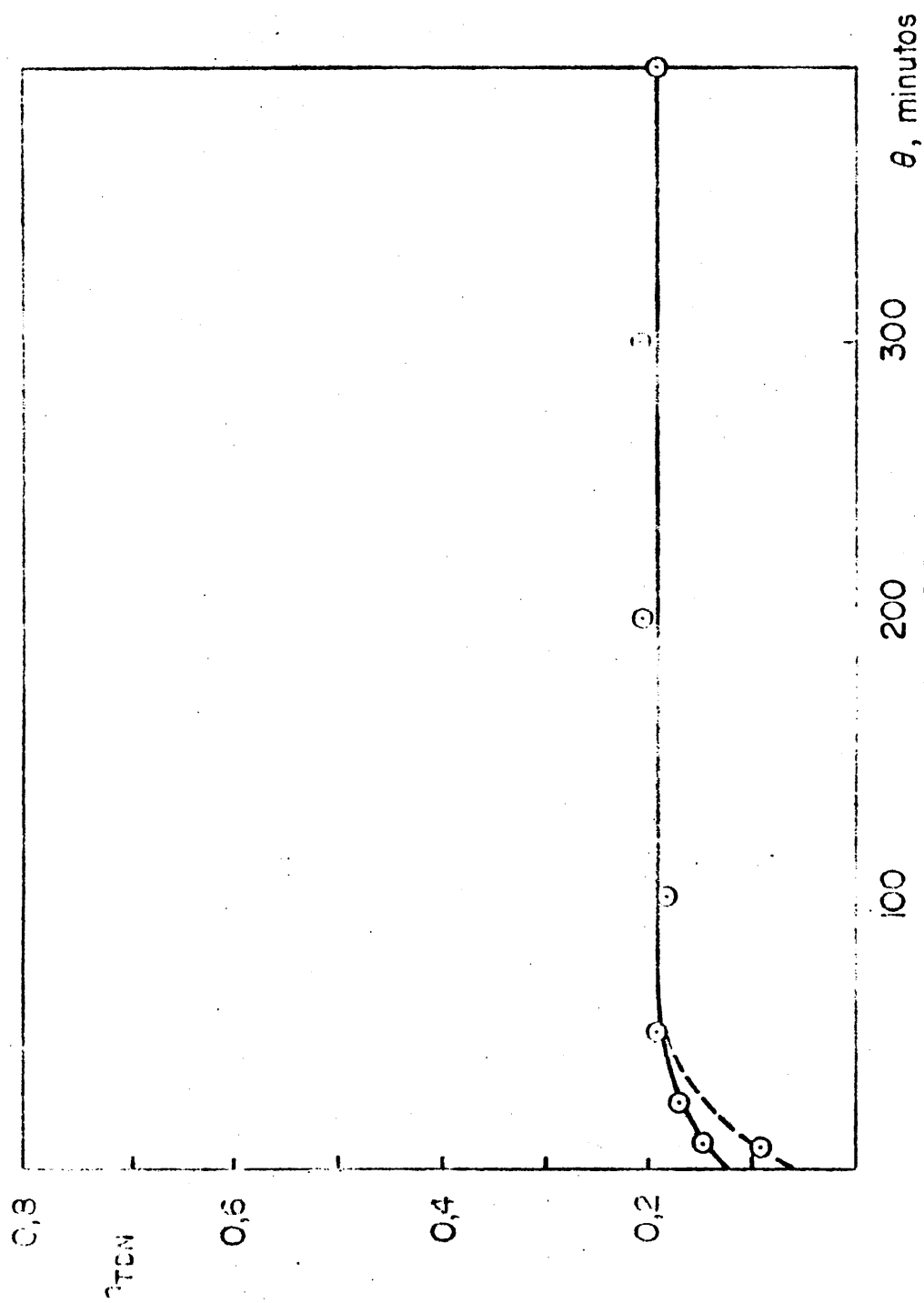


Figura 6.3

Variación de la actividad del catalizador

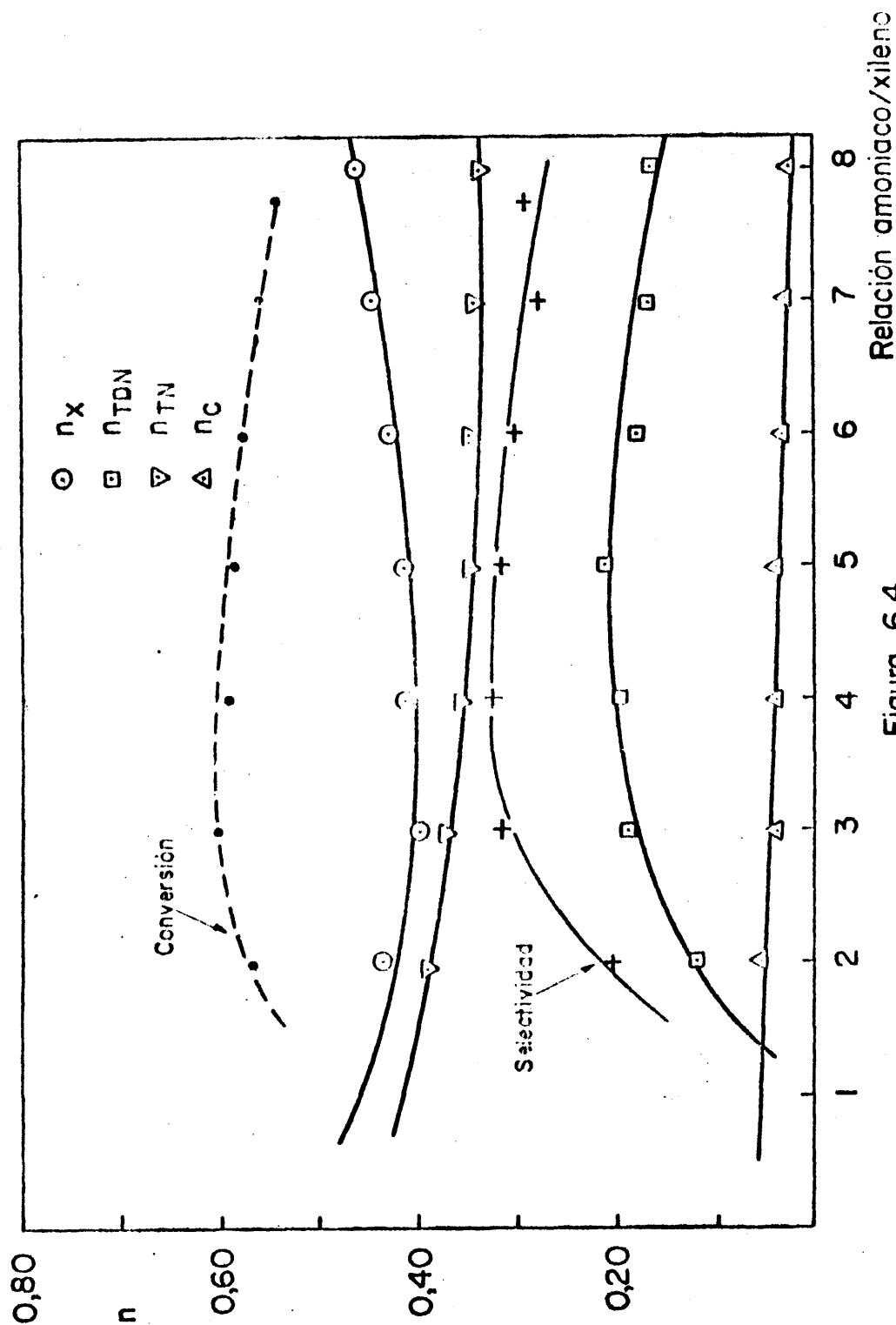


Figura 6,4
Influencia de la relación
molar anilino/xileno

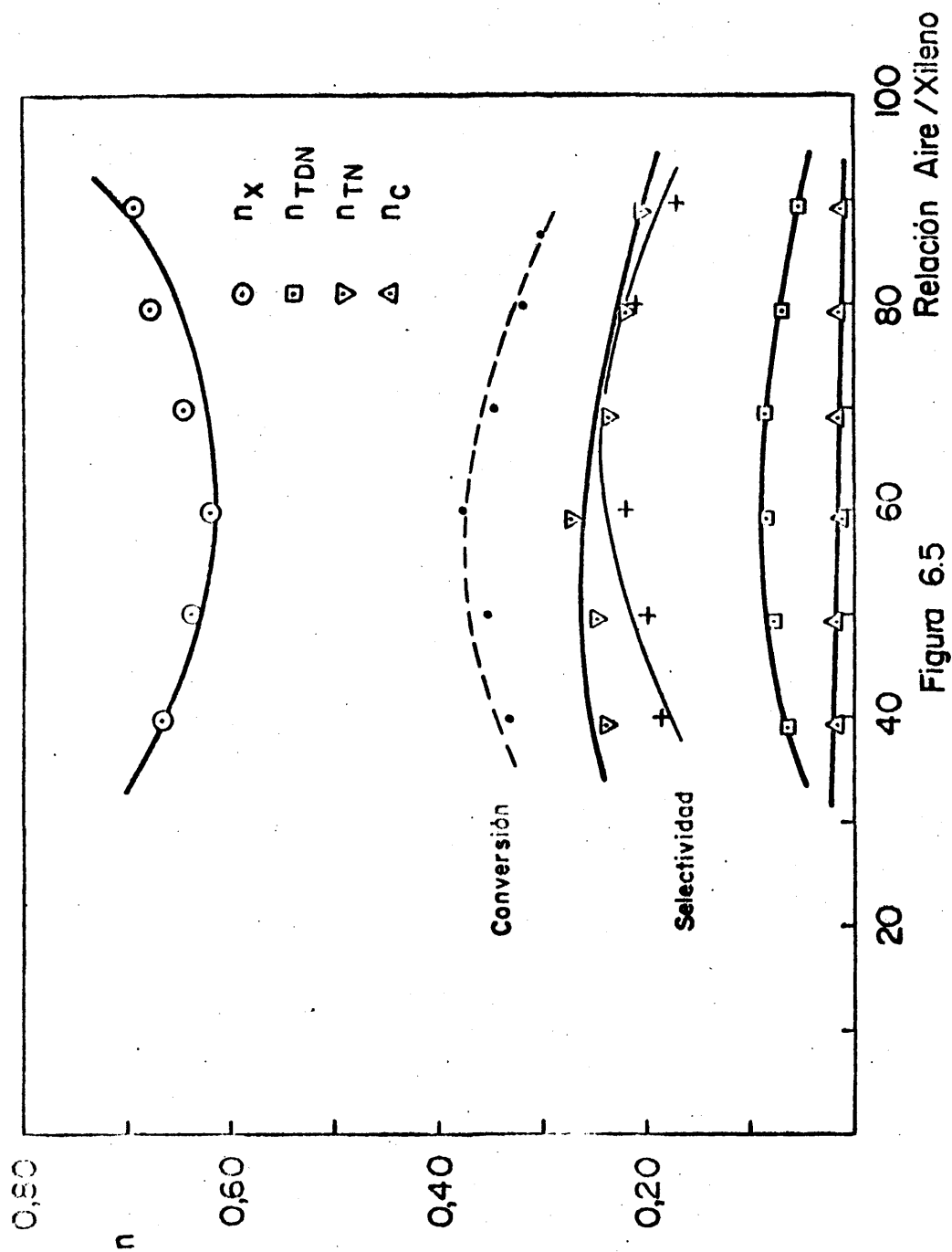


Figura 6.5

Influencia de la relación molar aire-xileno

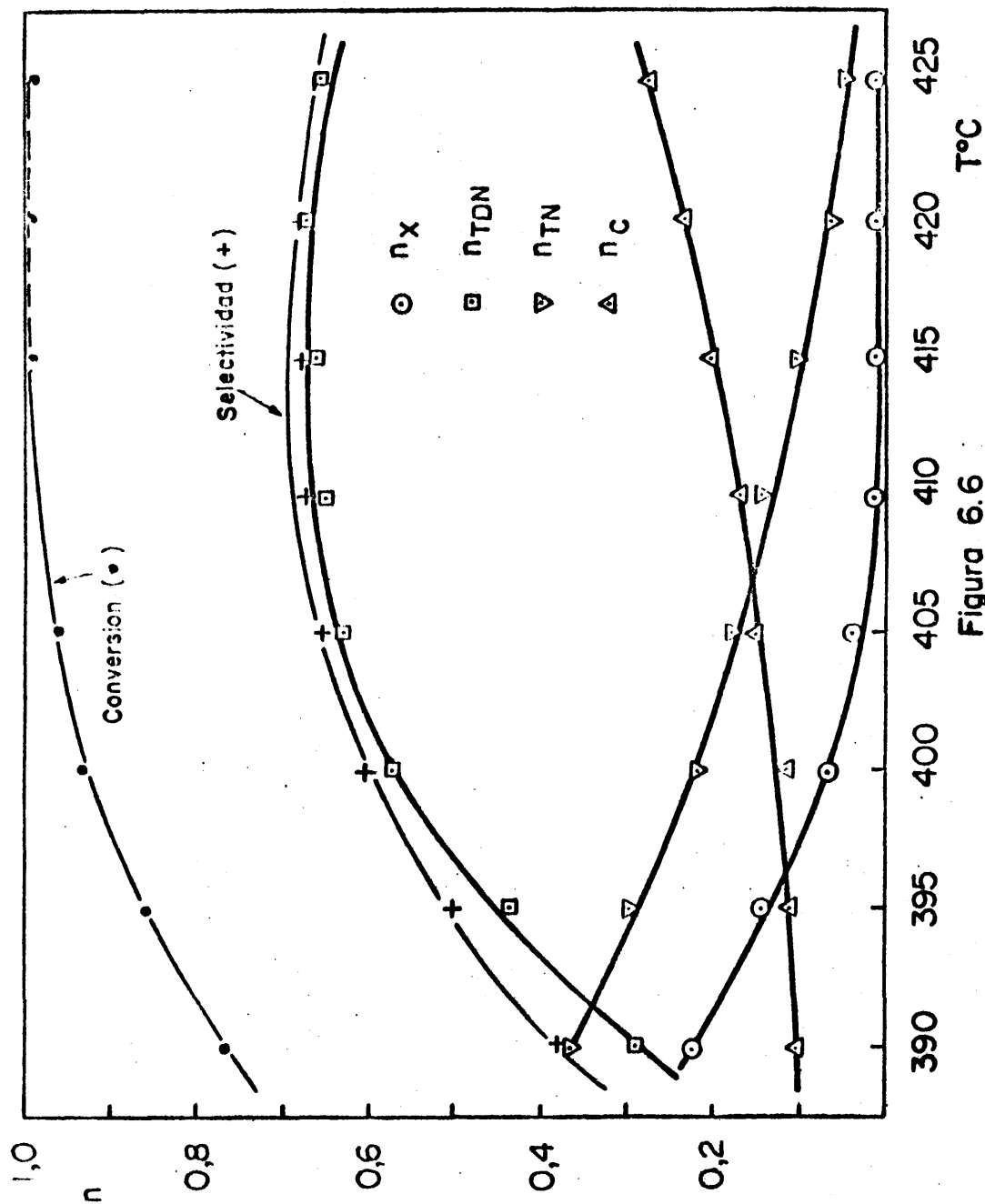


Figura 6.6
Influencia de la temperatura.

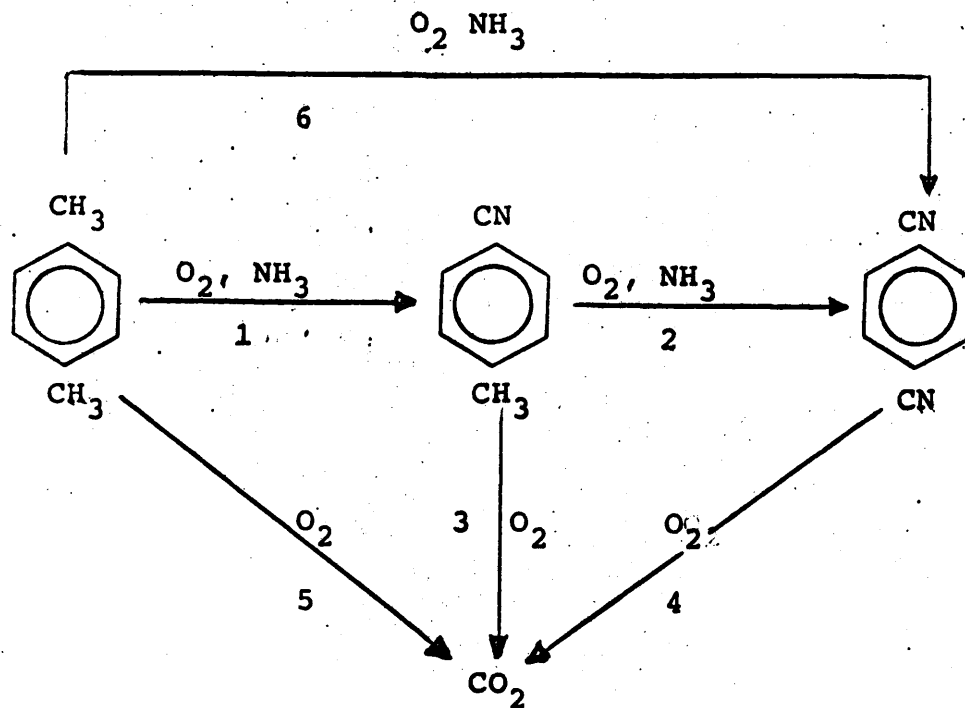
6.3. EXPERIMENTOS CINETICOS

6.3.1. Tratamiento semicuantitativo

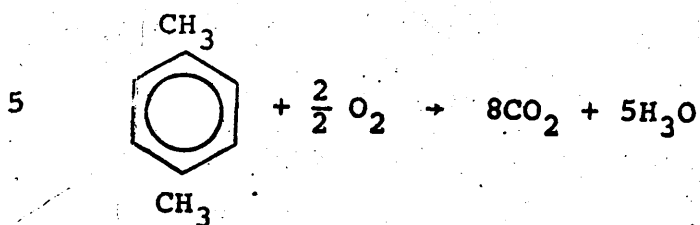
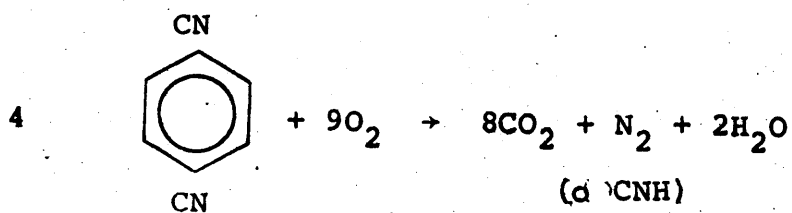
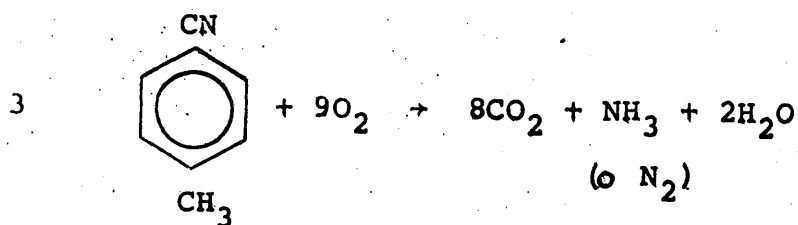
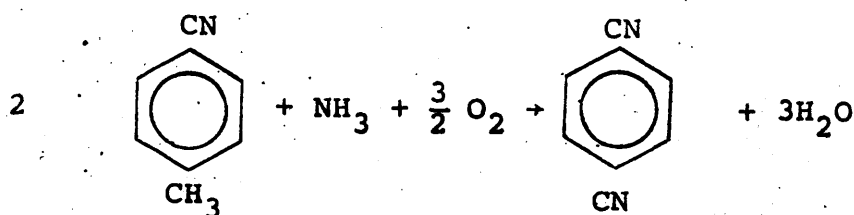
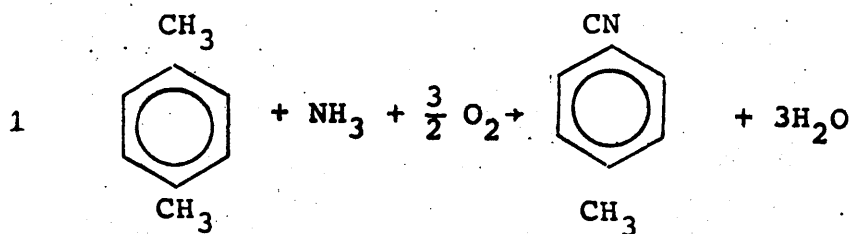
A partir de los resultados experimentales indicados en las tablas 5.9 a 5.13 se han representado en las figuras 6.7 a 6.22 las curvas de distribución de productos, para reflejar la variación de los rendimientos con la razón M/A, siendo constantes en cada una la temperatura y las relaciones molares.

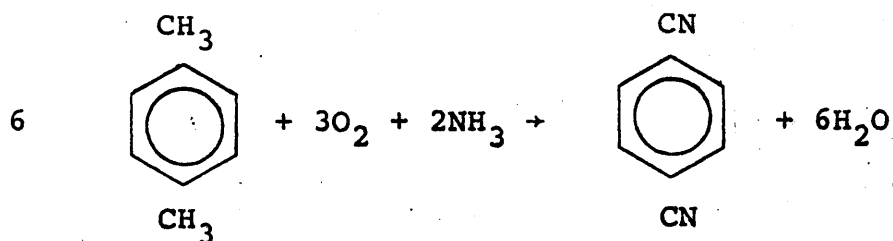
Para abordar un estudio cinético cuantitativo es preciso disponer previamente un esquema de las reacciones elementales que integran el proceso global. A partir de él se tratarán de obtener ecuaciones cinéticas para cada una de las etapas y a partir de ellas intentar explicar el comportamiento de todo el conjunto.

Teniendo en cuenta los distintos productos que intervienen en la reacción podría pensarse inicialmente en el siguiente esquema de reacciones elementales

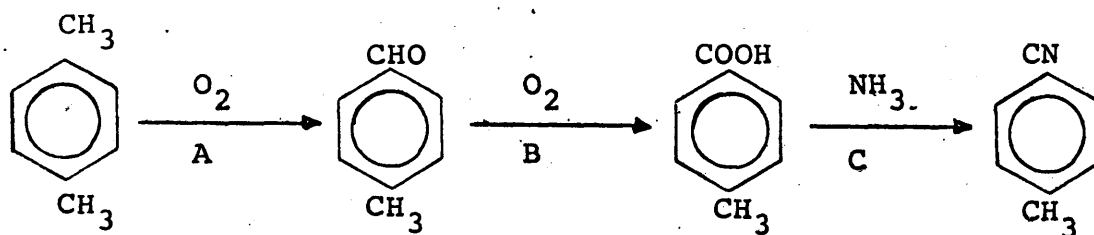


que correspondería a las siguientes ecuaciones estequiométricas.





En este esquema se han omitido otras reacciones secundarias que se dan con seguridad, como la aparición de CNH en (2) (3) o (4), ya que complicarían enormemente el estudio, siendo además poco importantes (los balances de los componentes analizados suman prácticamente en todos los casos 100 ± 5). Por esta razón también se han ajustado de forma aproximada las reacciones de degradación a CO_2 . Evidentemente es presumible que estas reacciones transcurran a través de otros pasos intermedios. Así, por ej. no es probable la amonioxidación directa del grupo metilo a nitrilo; lógicamente debe transcurrir a través de una secuencia como la siguiente:



pasando por el aldehído y el ácido carboxílico correspondiente. Sin embargo, entre los productos de reacción no se han detectado cantidades apreciables de los mismos, lo que hace suponer que las etapas intermedias B y C son muy rápidas frente a la etapa A. Esta hipótesis sugiere además que la velocidad de las reacciones consideradas como elementales es controlada a su vez por la oxidación previa del reaccionante.

Debido a la elevada constante de equilibrio de las -

reacciones de oxidación, todas las "etapas elementales" se consideran como irreversibles.

La forma de la curva de aparición de CO_2 a las temperaturas más elevadas, creciente incluso para aquellos valores de M/A en los que han desaparecido completamente xileno y tolunitrilo, confirma la intervención de la "reacción elemental" (4), oxidación completa del tereftalonitrilo, en el esquema propuesto.

Por otra parte, para valores bajos de la razón M/A, en los que la concentración de xileno es elevada no se aprecia una mayor velocidad de aparición de CO_2 , creciendo únicamente ésta al aumentar la cantidad de tolunitrilo y tereftalonitrilo presentes. Además para $M/A \rightarrow 0$ la curva de aparición de CO_2 tiende asintóticamente hacia el eje de abscisas, es decir, la velocidad de reacción tiende a cero.

Por esta razón puede eliminarse, en principio la reacción elemental (5), oxidación total y directa del p-xileno.

El paso directo de p-xileno a tereftalonitrilo, reacción (6), no parece probable debido a que requeriría la fijación simultánea de los dos grupos metilo situados en posición, para lo cual es muy improbable desde un punto de vista estérico.

Esto se confirma así mismo con la tendencia asintótica de la curva de aparición de tereftalonitrilo en las proximidades del origen; en cambio su velocidad crece claramente al aumentar la concentración de tolunitrilo.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, puede reducirse el esquema de reacciones elementales inicialmente propuesto para el estudio cinético al constituido simplemente por las "reacciones elementales" 1, 2, 3 y 4 es decir,

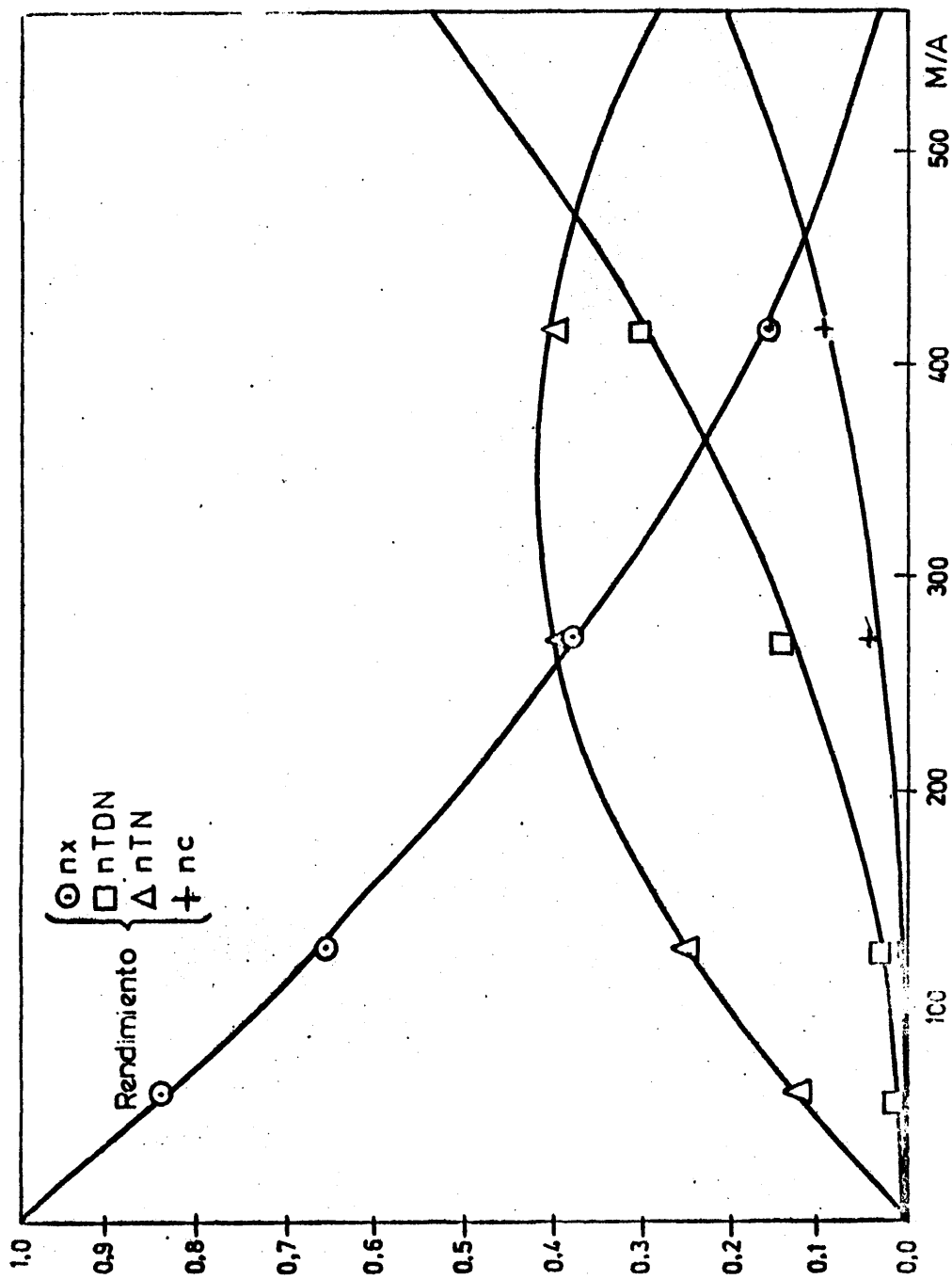


Figura 6.7
CURVAS DE DISTRIBUCION A 390°C Y RELACION MOLAR 1:3:60

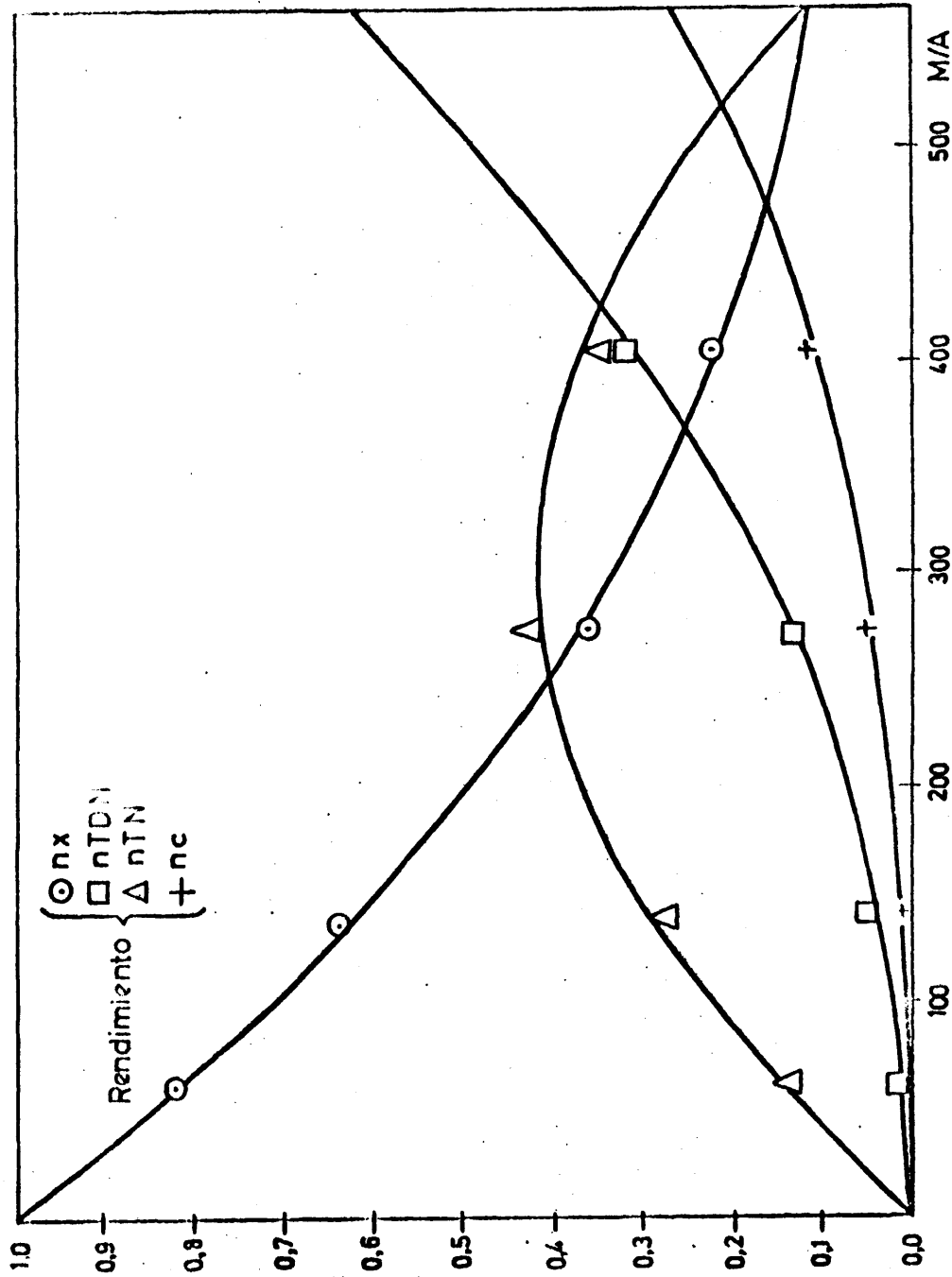


Figura 6.8

CURVAS DE DISTRIBUCION A 390°C Y RELACION MOLAR 1:5:60

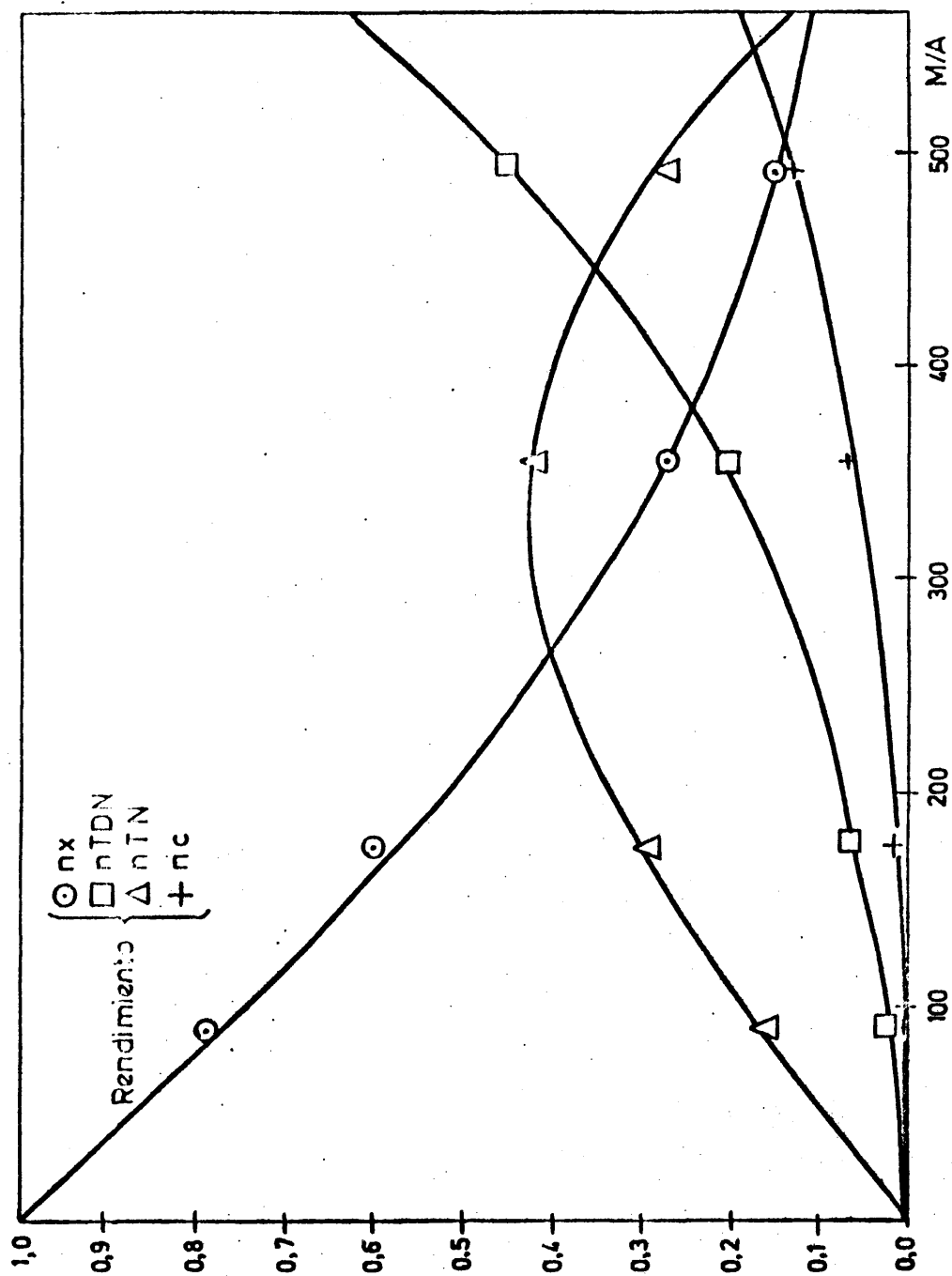


Figura 6.9
CURVAS DE DISTRIBUCION A 390°C Y RELACION MOLAR 1:3:80

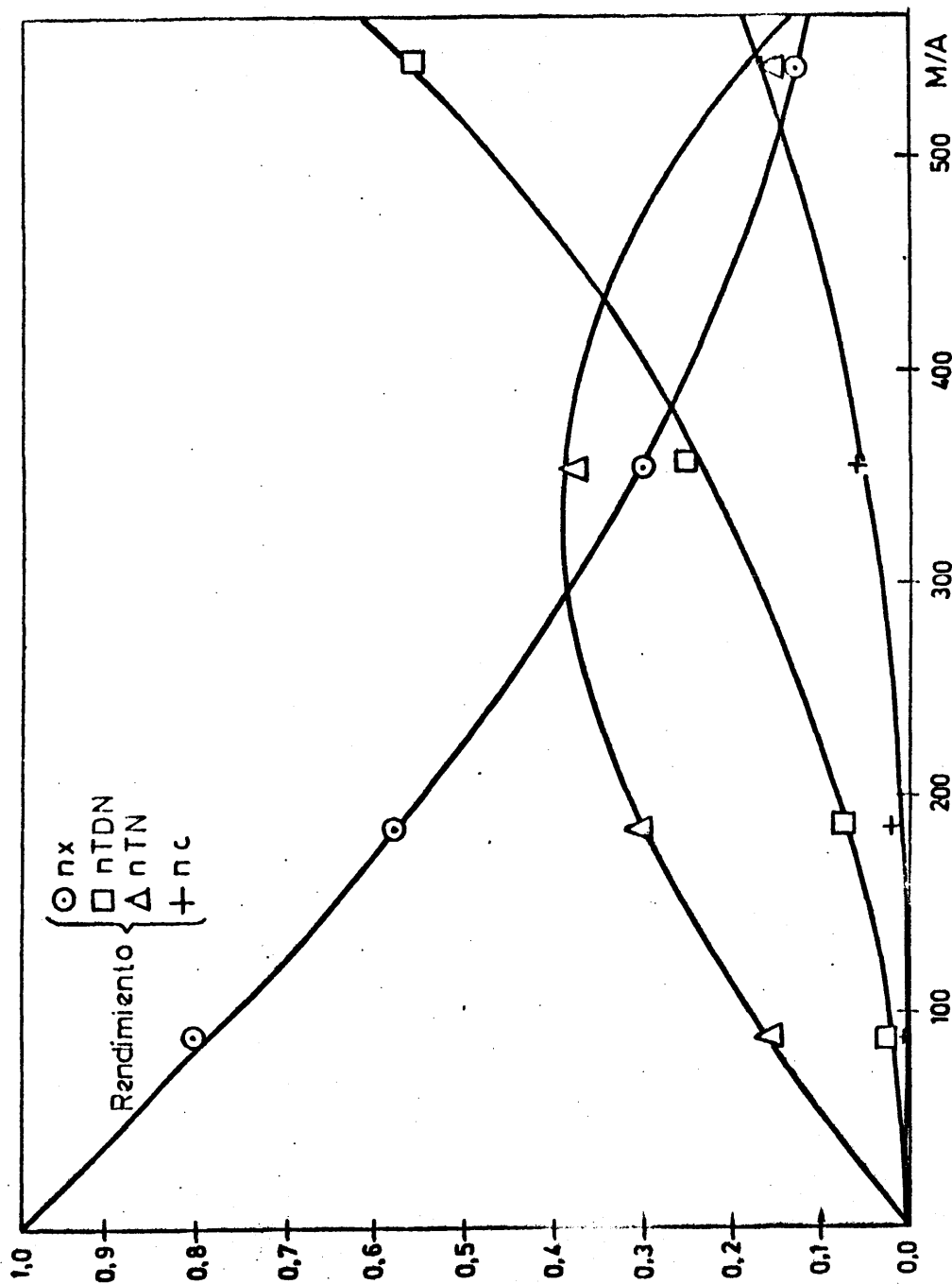


Figura 6.10
CURVAS DE DISTRIBUCION A 390°C Y RELACION MOLAR 1:5:80

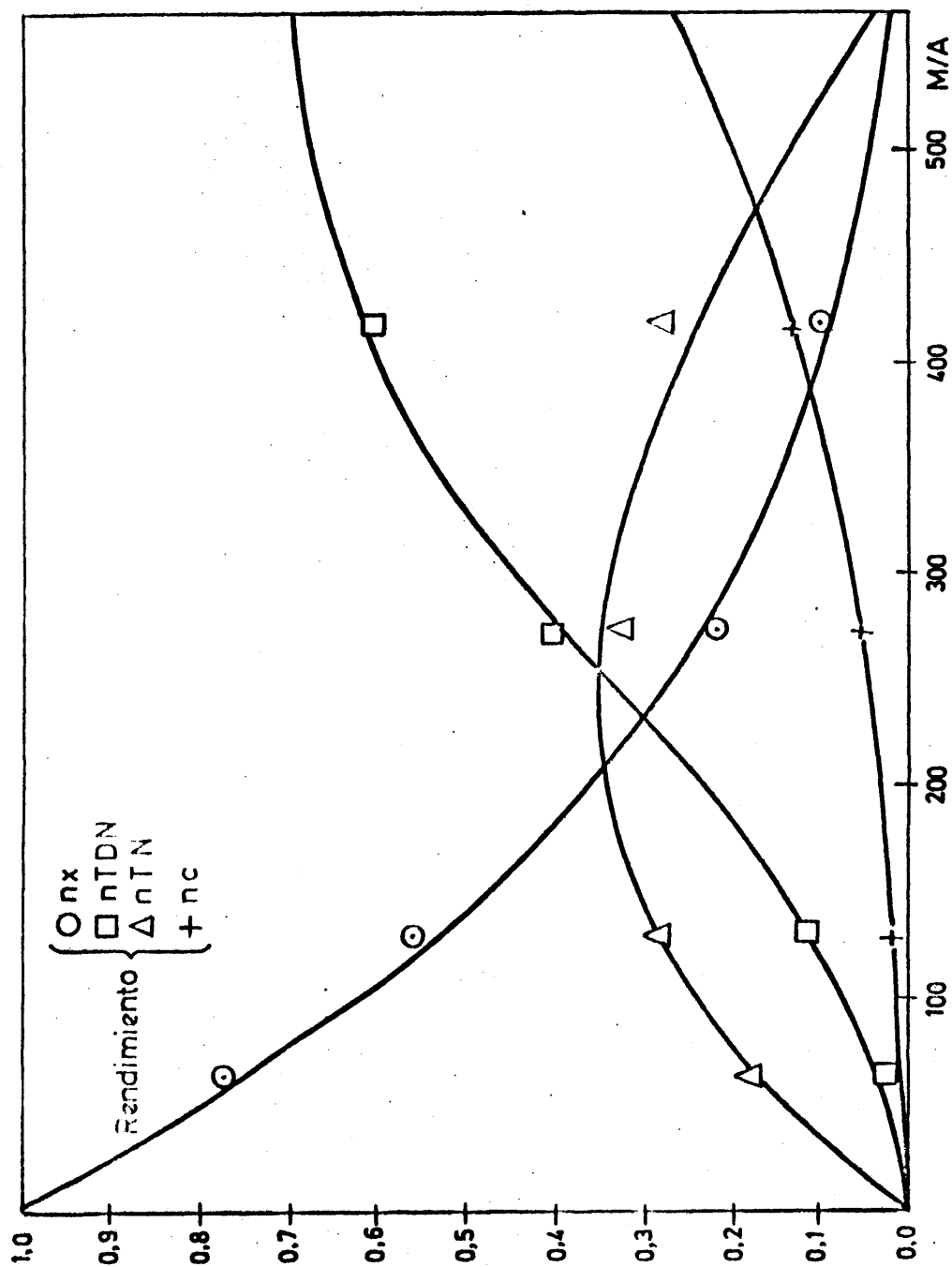


Figura 6.11
CURVAS DE DISTRIBUCION A 400°C Y RELACION MOLAR 1:3:60

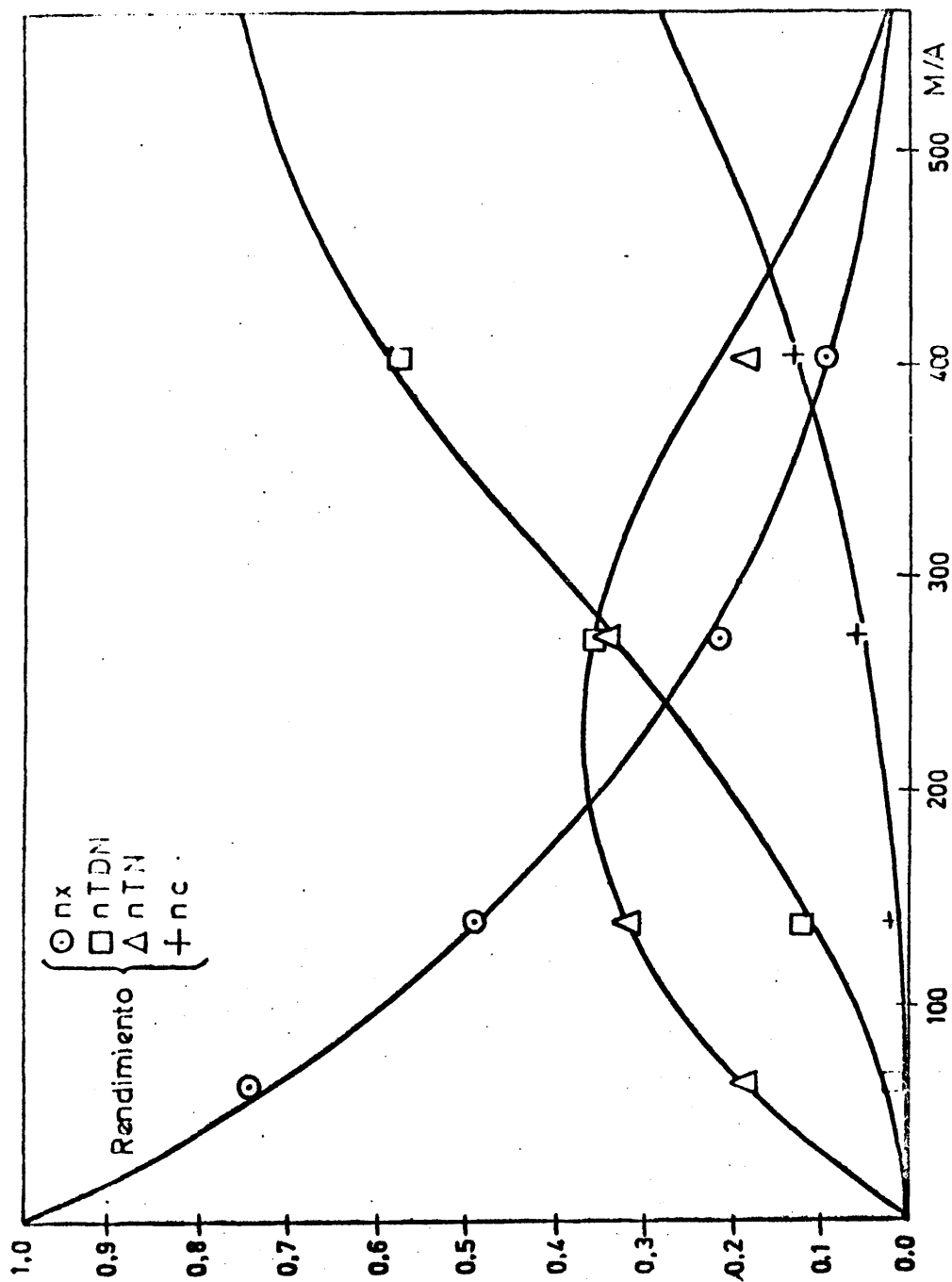


Figura 6.12
CURVAS DE DISTRIBUCION A 400°C Y RELACION MOLAR 1:5:60

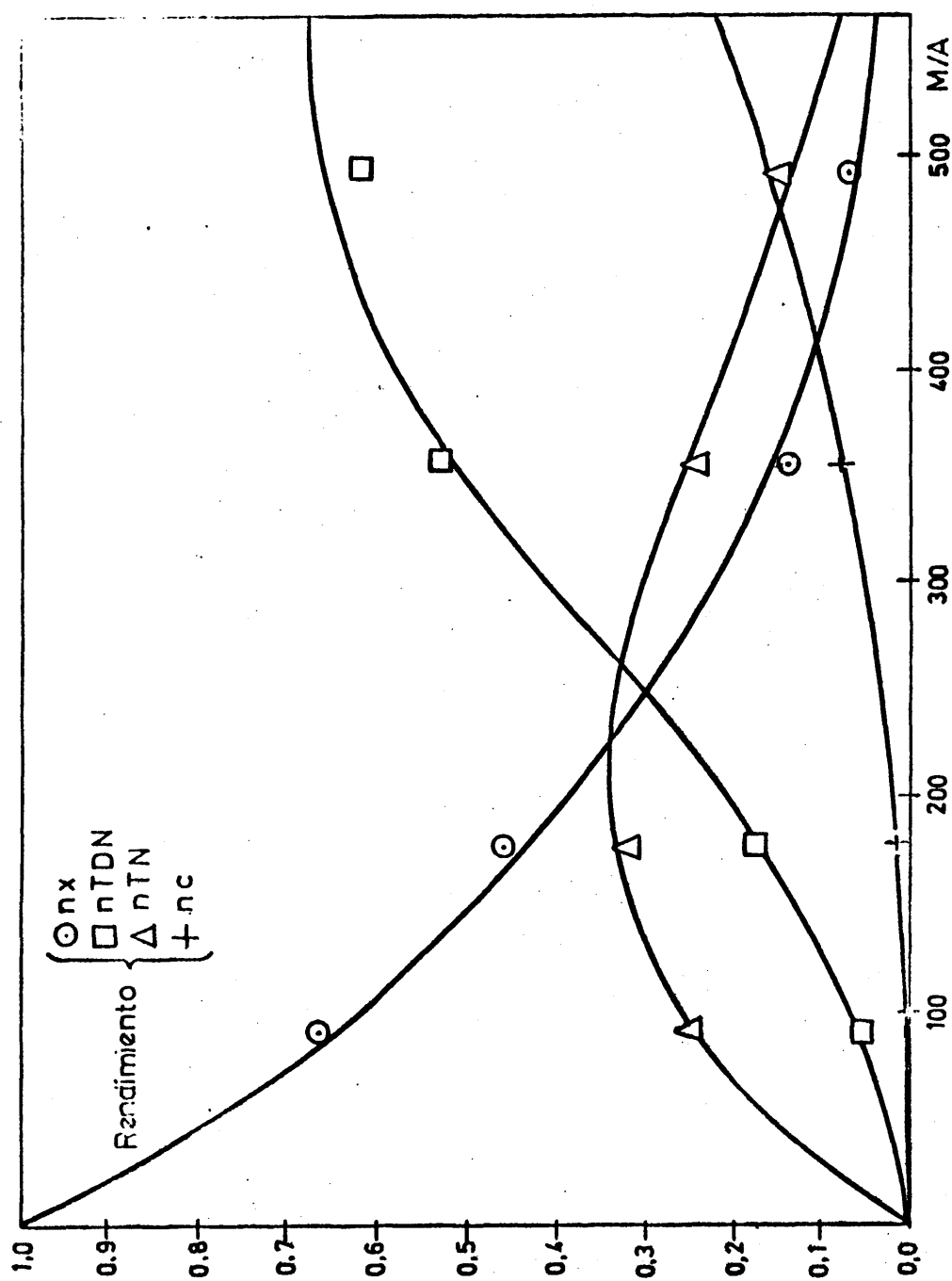


Figura 6.13
CURVAS DE DISTRIBUCION A 400°C Y RELACION MOLAR 1:3:80

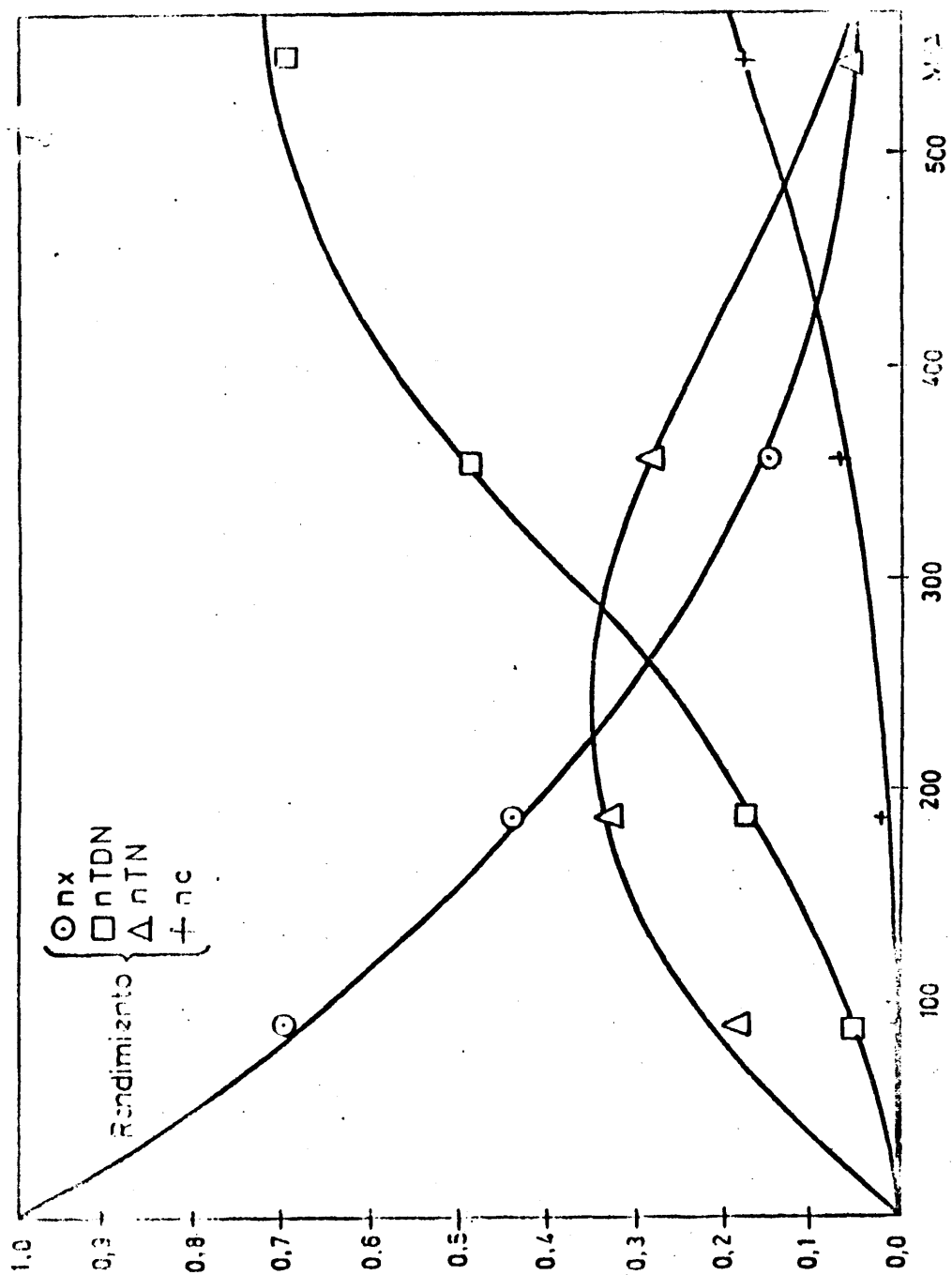


Figura 6.14

CURVAS DE DISTRIBUCION A 400°C Y RELACION MOLAR 1:5:50

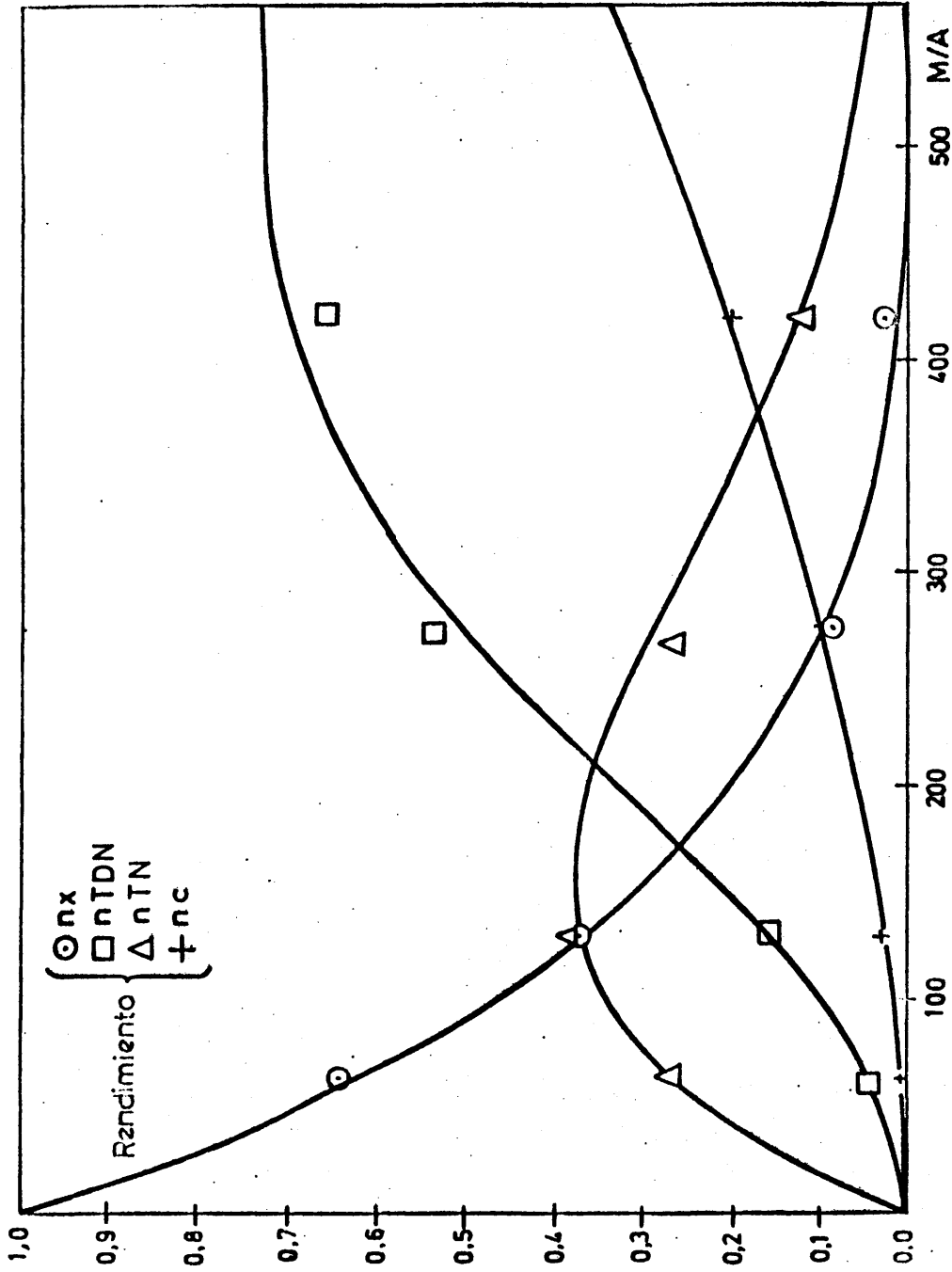


Figura 6.15
CURVAS DE DISTRIBUCION A 410°C Y RELACION MOLAR 1:3:60

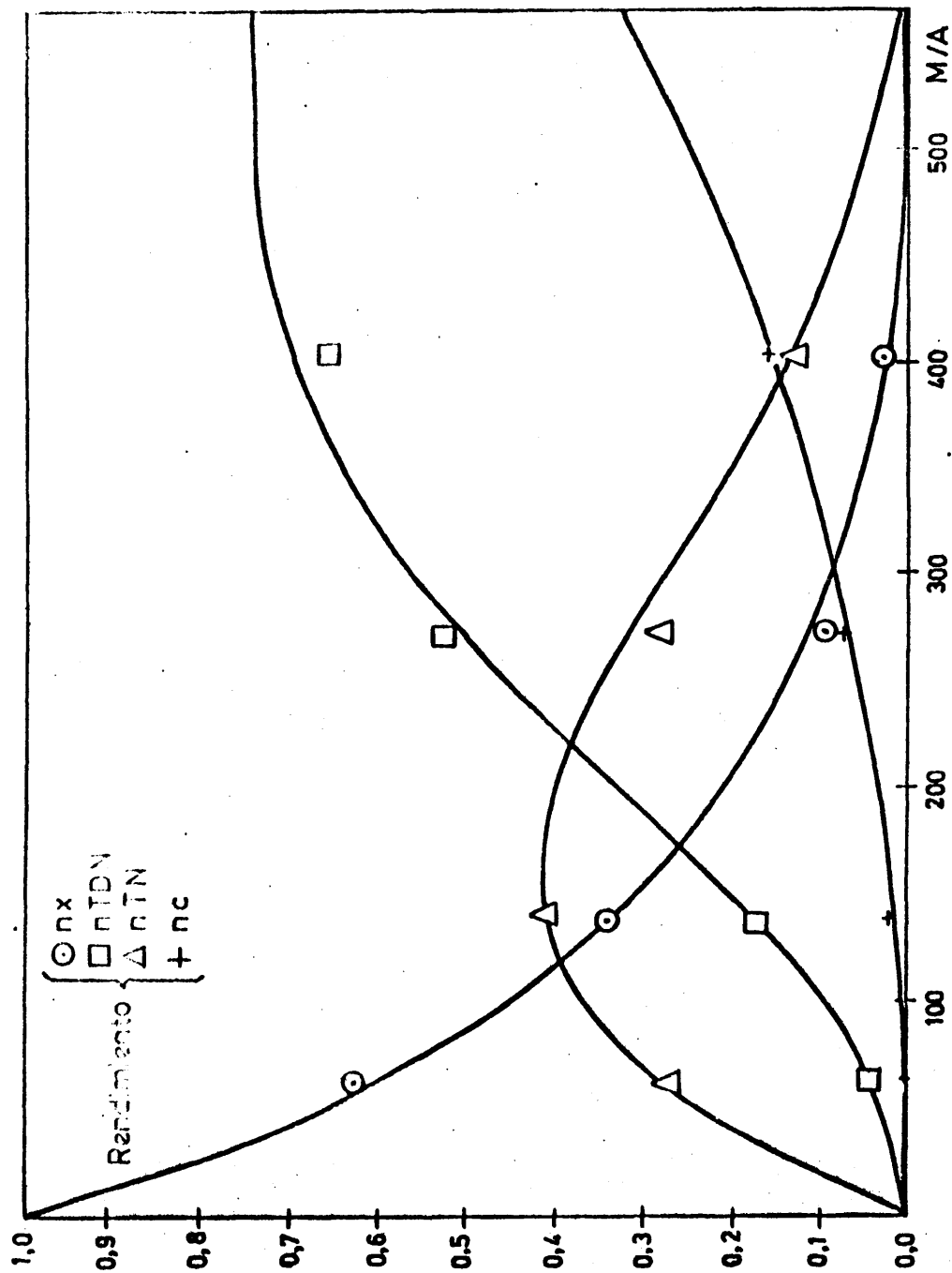


Figura 616
CURVAS DE DISTRIBUCION A 40°C Y RELACION MOLAR 1:5:60

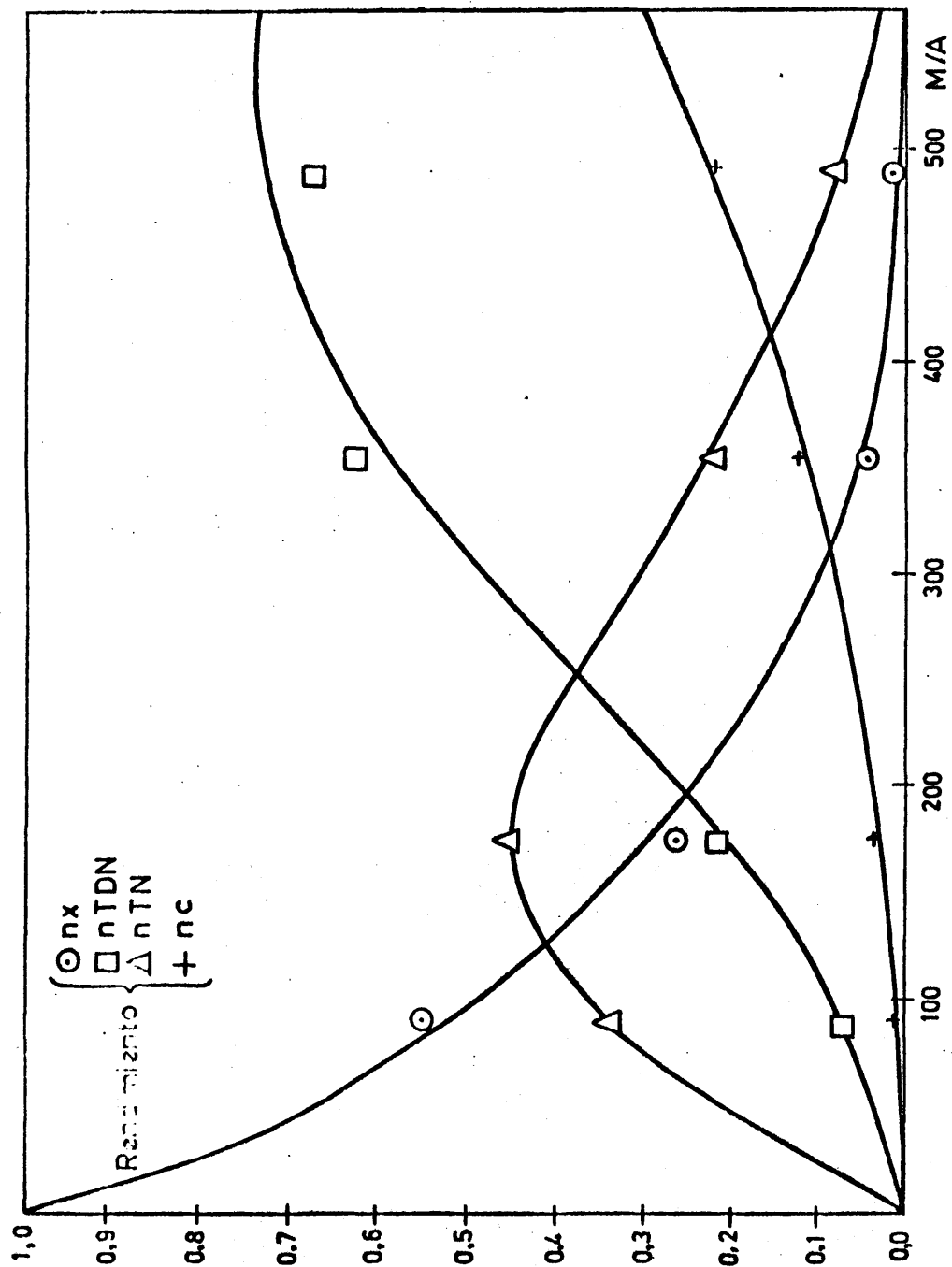


Figura 6.17
CURVAS DE DISTRIBUCION A 410°C Y RELACION MOLAR 1:3:80

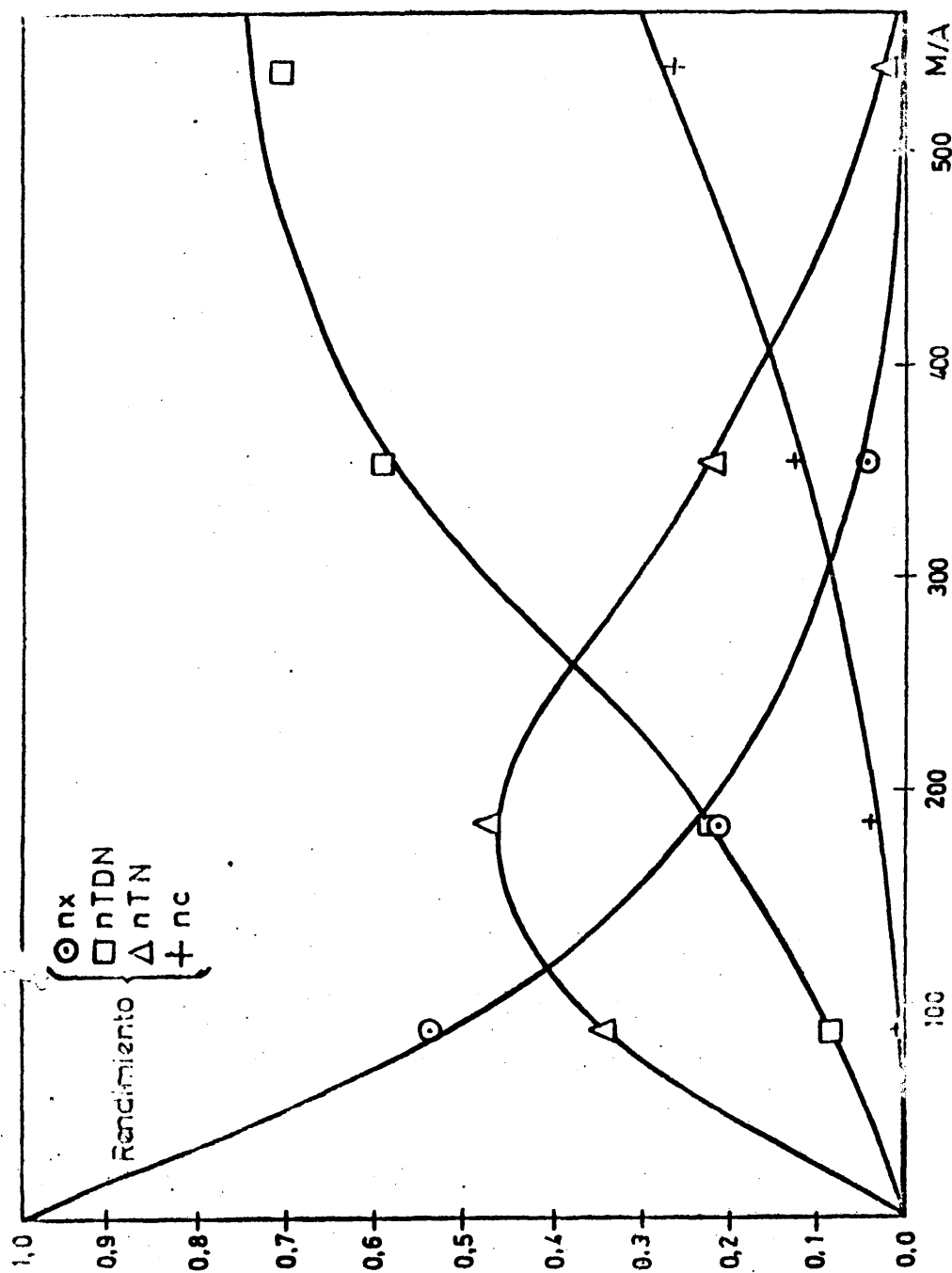


Figura 6.18
CURVAS DE DISTRIBUCION A 410°C Y RELACION MOLAR 1:5:80

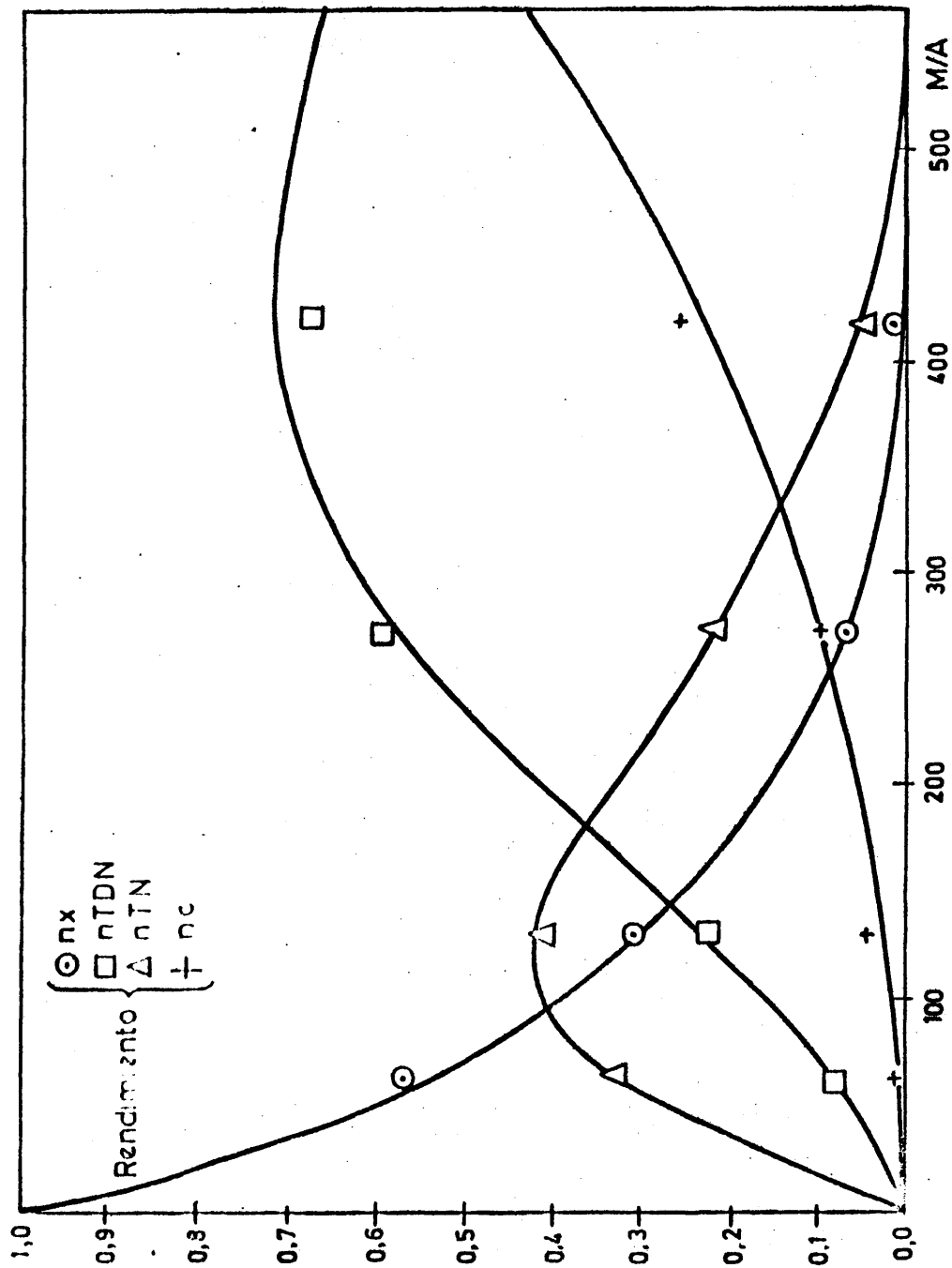


Figura 6.19
CURVAS DE DISTRIBUCION A 420°C Y RELACION MOLAR 1:3:60

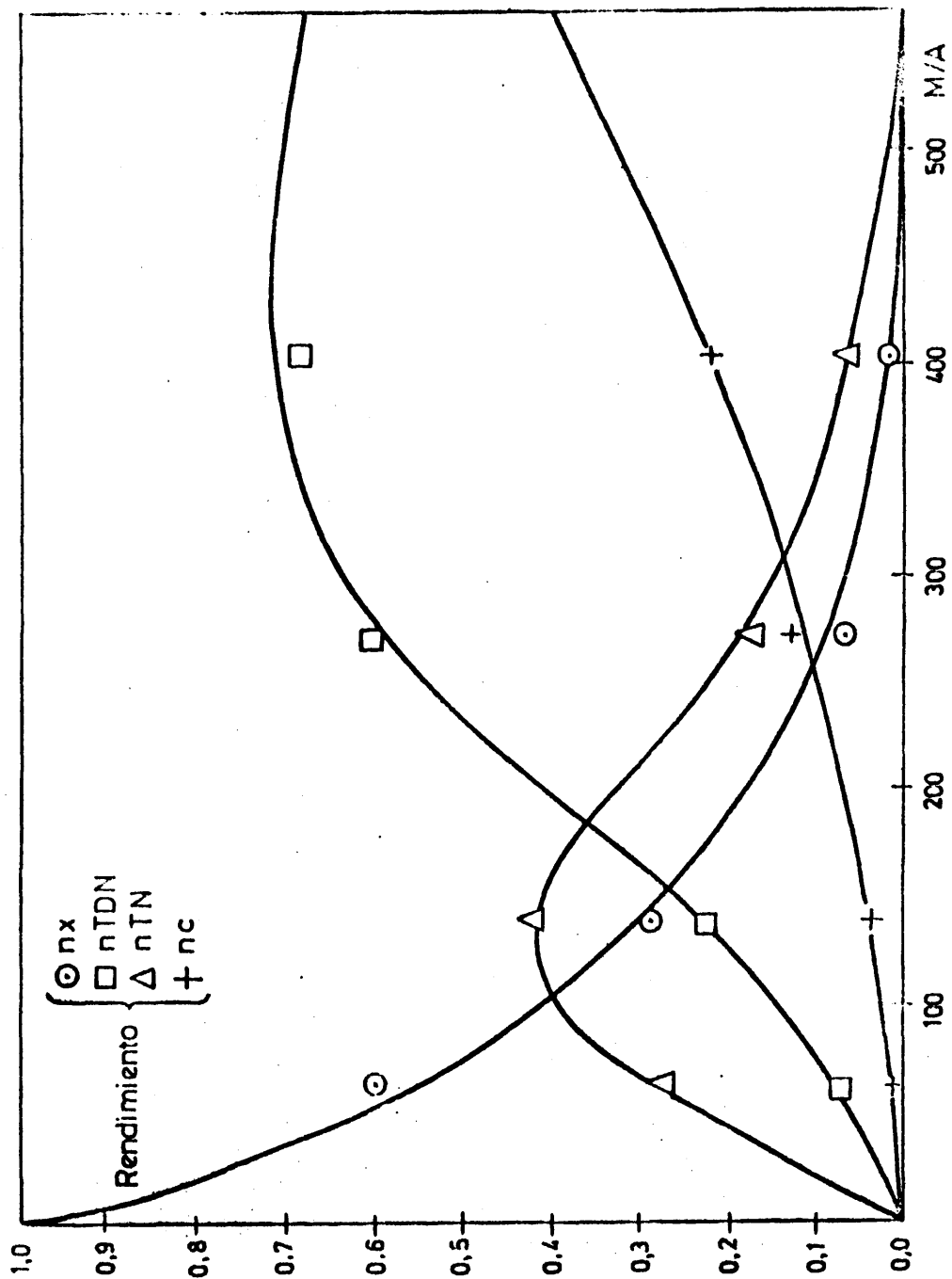


Figura 6.20
CURVAS DE DISTRIBUCION A 420°C Y RELACION MOLAR 1:5:60

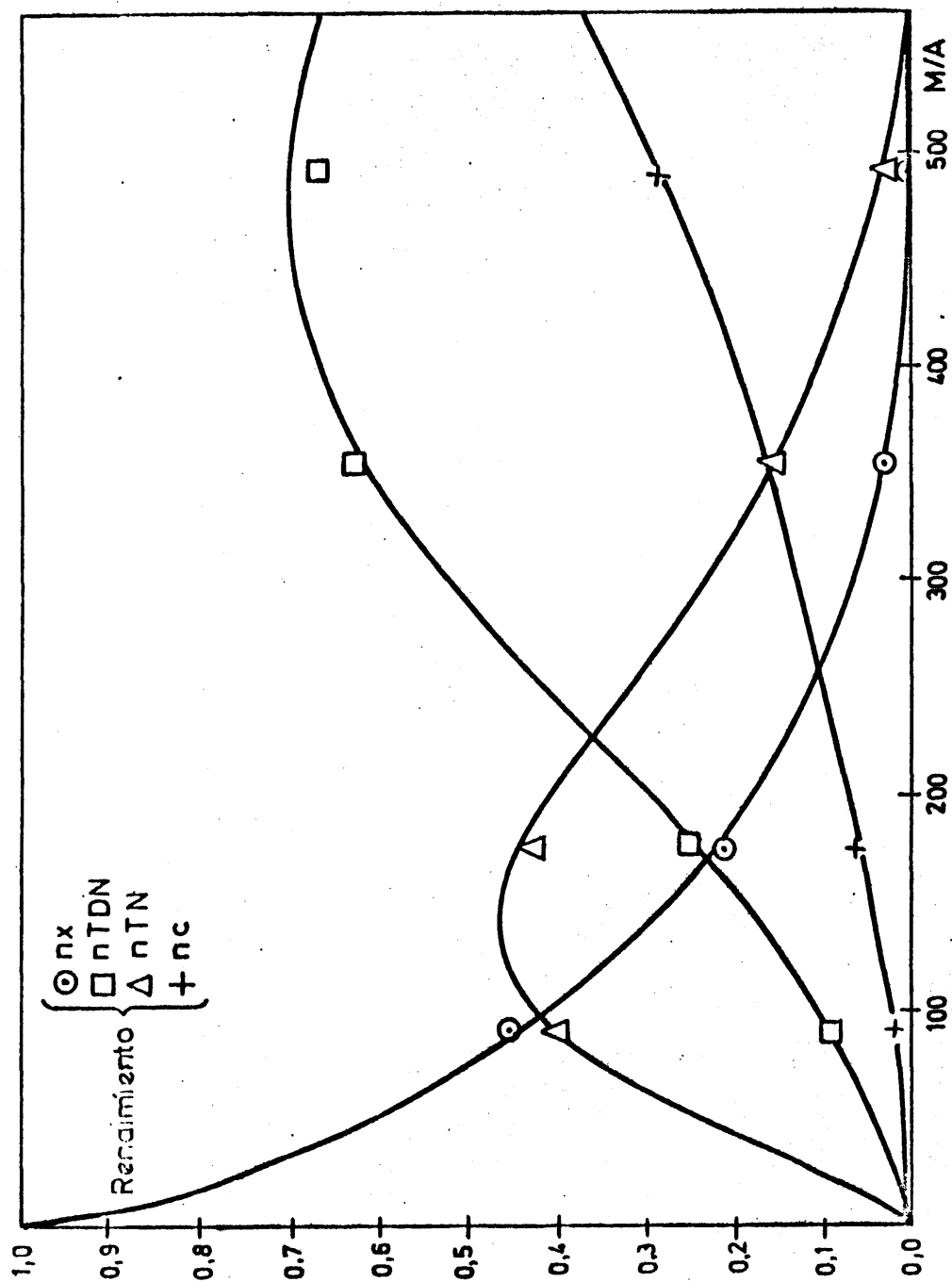


Figura 6.21
CURVAS DE DISTRIBUCION A 420°C Y RELACION MOLAR 1:3:80

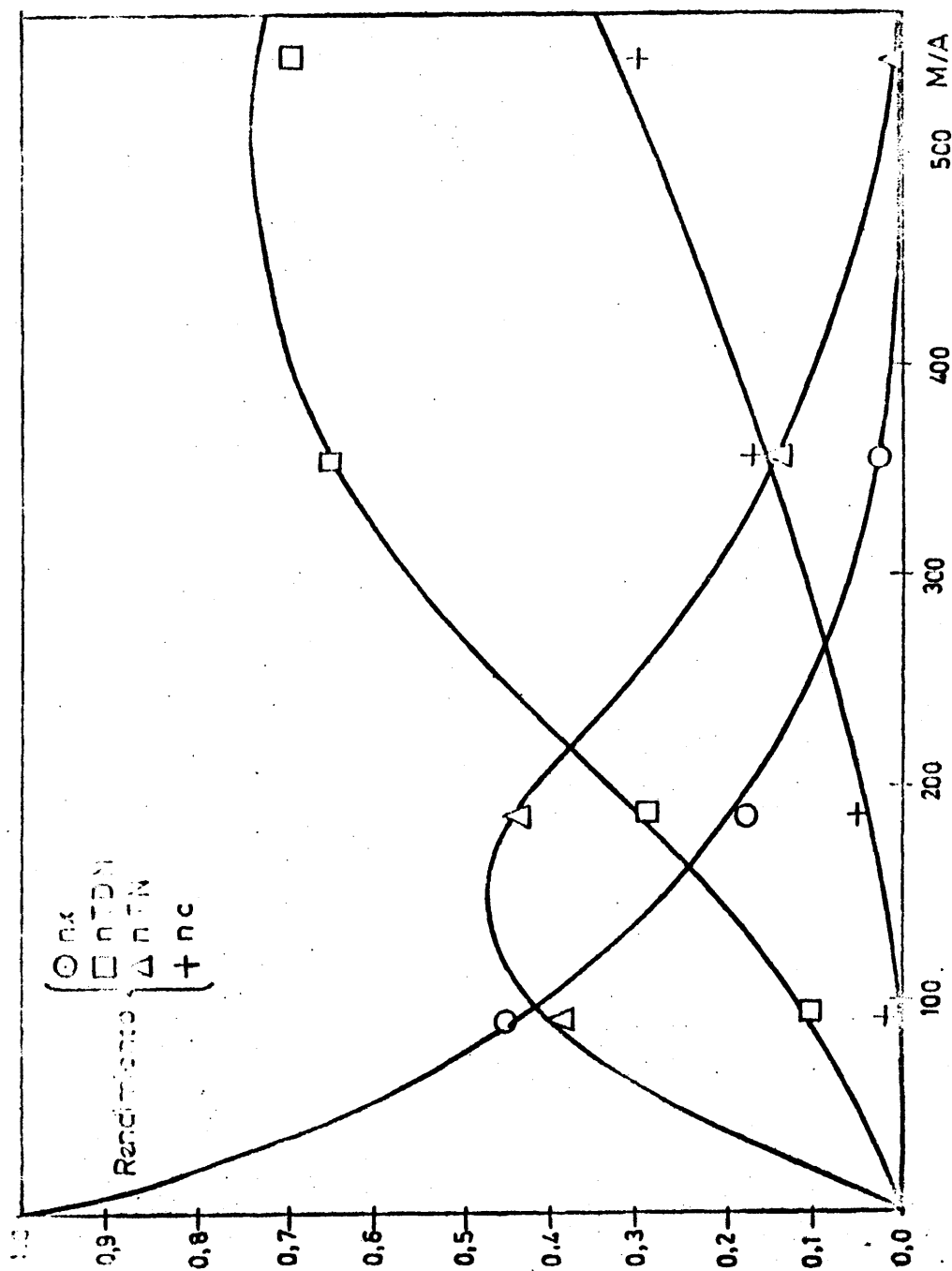
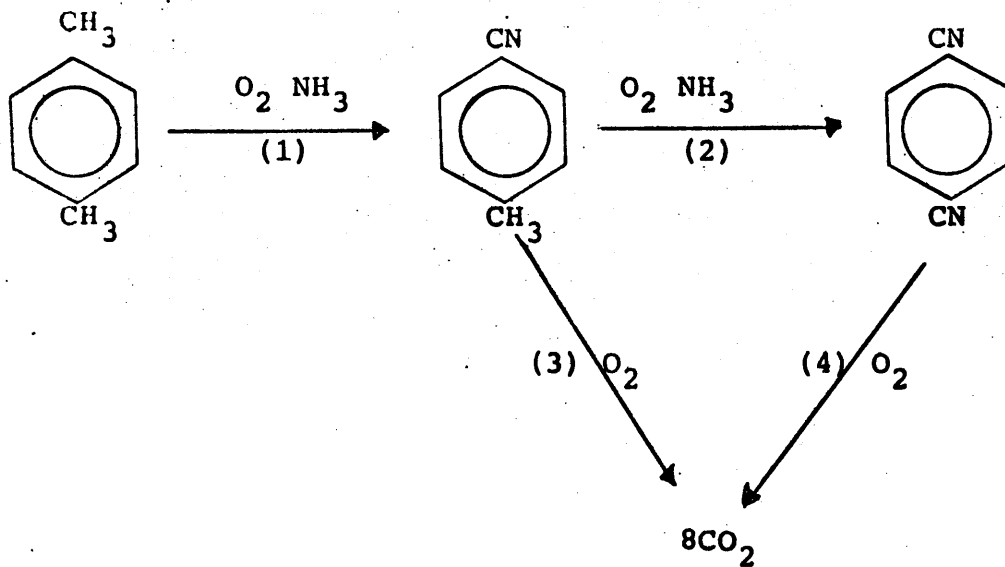


Figura 6.22
CURVAS DE DISTRIBUCION A 420°C Y RELACION MOLAR 1:5:80



Si se representan por r_1 , r_2 , r_3 y r_4 las velocidades de las "reacciones elementales" correspondientes, las velocidades netas de desaparición de p-xileno y de aparición de los productos vendrán definidas por:

$$r_x = -\frac{dp_x}{d(M/A)} = r_1 \quad (6.1)$$

$$r_{TN} = \frac{dp_{TN}}{d(M/A)} = r_1 - r_2 - r_3 \quad (6.2)$$

$$r_{TDN} = \frac{dp_{TDN}}{d(M/A)} = r_2 - r_4 \quad (6.3)$$

$$r_c = \frac{dp_c}{d(M/A)} = 8r_3 + 8r_4 \quad (6.4)$$

6.3.2. Influencia de las etapas de transferencia de materia

En la figura 6.23 se han representado los rendimientos de los distintos compuestos alcanzados en la serie de expe-

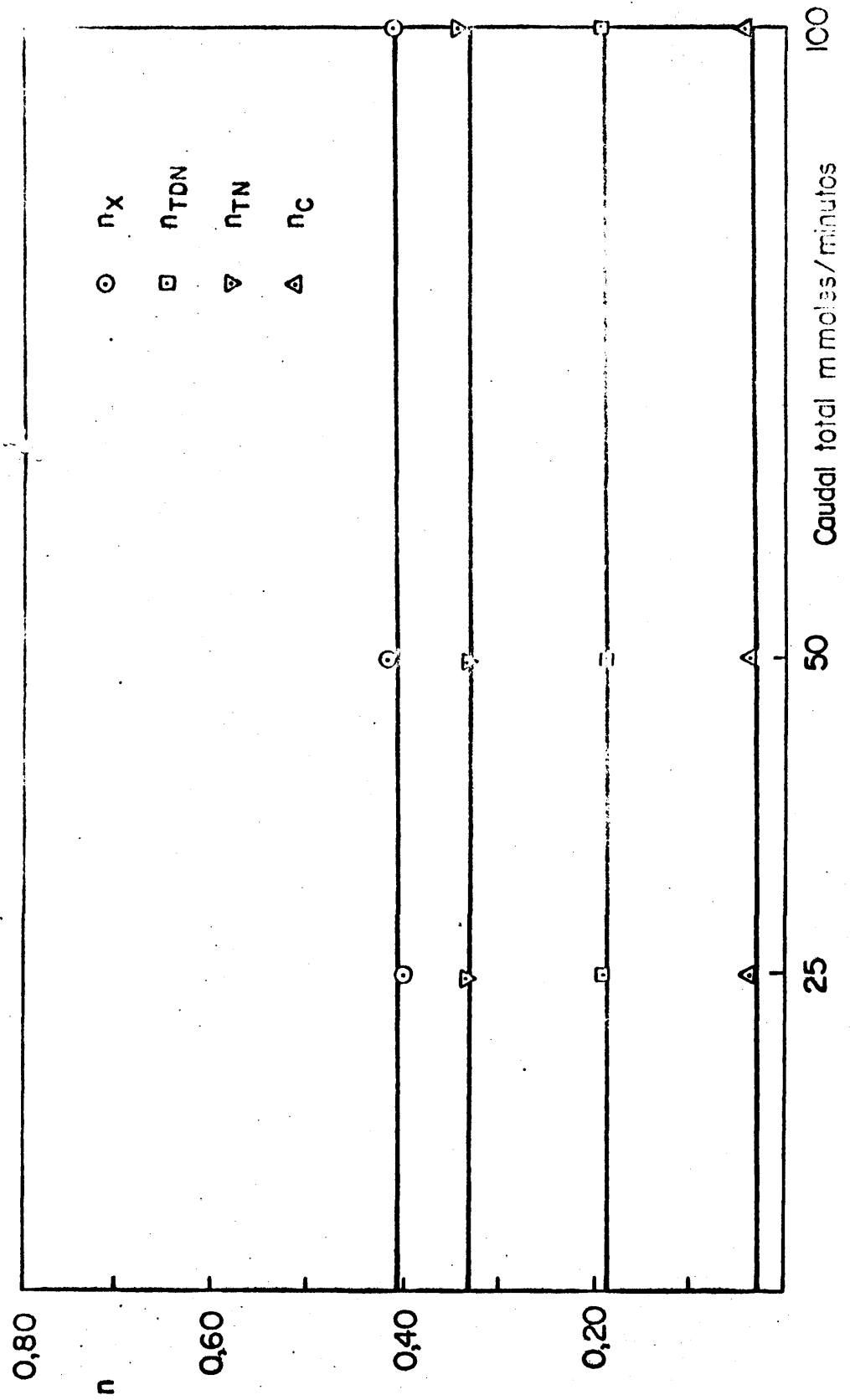


Figura 6.23

Influencia de las etapas de transferencia

rimentos D, indicados en la Tabla 5.5 en función de la velocidad total de paso de gas a través del reactor. Puede observarse que los rendimientos de los distintos productos permanecen constantes en el intervalo investigado. Esto indica que la velocidad de transferencia de reaccionantes y productos a través de la fase gaseosa es elevada y no influye en la velocidad global del proceso, lo que es lógico dada la gran turbulencia reinante en un lecho fluidizado.

El intervalo de tamaños de partícula utilizado 80 - 100 mallas/pulg. unido al tamaño medio de los poros de la alúmina, bastante elevado ($\approx 100 \text{ \AA}$), permite descartar razonablemente el control de la velocidad de difusión en los poros de catalizador sobre la velocidad global del proceso

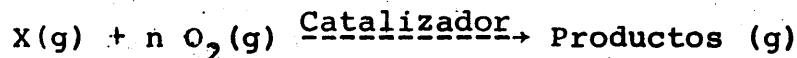
6.3.3. Tratamiento de las etapas químicas

Descartada la influencia de las etapas físicas de transferencia sobre la velocidad del proceso, según la teoría de Langmuir-Hinshelwood la velocidad de las reacciones elementales debe depender de la de una o varias de las tres etapas químicas, es decir:

- i) Adsorción química de los reaccionantes
- ii) Reacción sobre la superficie del catalizador
- iii) Desorción de los productos adsorbidos

Ya se ha indicado al discutir el esquema de reacciones elementales que es probable que todas ellas dependan de la velocidad con que transcurre el proceso irreversible de oxidación.

Existen cuatro posibilidades de reacción entre el oxígeno y un compuesto dado:



- i) Reacción entre X en fase gaseosa y O_2 en fase gasea

- ii) Reacción entre X en fase gaseosa y O_2 adsorbido
- iii) Reacción entre X y O_2 ambos adsorbidos
- iv) Reacción entre X adsorbido y O_2 en fase gaseosa

De las cuatro puede descartarse i) ya que implica una reacción homogénea y se comprobó experimentalmente que este proceso no se verifica en ausencia de catalizador.

La experiencia adquirida en otros trabajos precedentes realizados en nuestros laboratorios (52) (53) (54) (50) y confirmada por otros autores (57) (58) indica que ordinariamente la oxidación de compuestos aromáticos con aire en presencia de catalizadores de pentóxido de vanadio transcurre según ii) es decir:

- 1) Compuesto aromático en fase gaseosa + catalizador oxidado \rightarrow Productos de oxidación + catalizador reducido.
- 2) Catalizador reducido + oxígeno \rightarrow Catalizador oxidado.

Por tanto dentro del esquema propuesto parece lógico comenzar por comprobar si el mecanismo ii) es adecuado para las distintas reacciones elementales procurando discernir si una o dos de las etapas químicas de cada una de ellas:

- a) Adsorción química de oxígeno
- b) Reacción superficial entre el oxígeno adsorbido y el compuesto aromático gaseoso.
- c) Desorción de los productos.

puede descartarse por su mayor rapidez.

Las ecuaciones que se obtienen para las distintas posibilidades (control de la adsorción, reacción superficial de ambas; sobre uno o dos centros activos; con disociación o no del oxígeno, desorción, etc (59) (55) supuestas de forma general, son muy difíciles de analizar por el elevado número de constantes que en ellas aparecen. Sin embargo, si se

tienen en cuenta algunas hipótesis previsibles para este sistema y las condiciones de reacción, pueden simplificarse drásticamente.

En efecto, por una parte, la presión parcial de oxígeno es muy superior a la de los restantes componentes activos (el nitrógeno es inerte); además ya se ha resaltado anteriormente la gran afinidad de los catalizadores de pentóxido de vanadio por el oxígeno. Esto permite suponer con gran fundamento que el término correspondiente a la adsorción de oxígeno del denominador de las ecuaciones cinéticas es de un orden de magnitud superior a los restantes, o lo que es lo mismo que la fracción de centros activos de oxidación ocupados por el hidrocarburo, nitrógeno o productos de reacción caso de que se adsorban es despreciable frente a la fracción de centros ocupados por el oxígeno.

A continuación se deducen las ecuaciones, teniendo en cuenta solamente las etapas de adsorción de O_2 y reacción química superficial, (la desorción del compuesto oxidado no se considera en principio por parecer poco probable que su lentitud sea la mayor) para cualquiera de las reacciones elementales.

Sea σ_o la fracción de centros activos ocupados por oxígeno; la velocidad de la etapa de adsorción de oxígeno podrá expresarse por:

$$r = k_{a_o} \cdot p_o (1 - \sigma_o) - k'_{a_o} \sigma_o \quad (6.5)$$

siendo k_{a_o} y k'_{a_o} la constante de velocidad de las reacciones de fijación y desprendimiento de oxígeno; y la de la etapa de reacción superficial por

$$r = k_s \cdot p_i \sigma_o \quad (6.6)$$

siendo p_o y p_i las presiones parciales de oxígeno y del com

puesto a oxidar, respectivamente, y k_s la constante de velocidad correspondiente.

En régimen estacionario las velocidades de ambas etapas en serie deben ser iguales; eliminando σ_o entre las dos ecuaciones anteriores se tiene:

$$r = \frac{(k_s p_i) (k_{a_o} p_o)}{k_{a_o} p_o + k'_{a_o} + k_s p_i} \quad (6.7)$$

Teniendo en cuenta que la reacción $V_2O_4 + 1/2O_2 \rightarrow V_2O_5$ está muy desplazada hacia la derecha (55), $k_{a_o} \gg k'_{a_o}$. Con lo que la ecuación (6.7) se reduce a

$$r = \frac{(k_s k_{a_o}) p_i p_o}{k_{a_o} p_o + k_s p_i} \quad (6.8)$$

Si una de las dos etapas, adsorción del oxígeno o reacción superficial fuese controlante, la ecuación (6.8) se simplifica a:

a) Adsorción de oxígeno controlante $k_s \gg k_{a_o}$

$$r = k_{a_o} p_o \quad (6.9)$$

b) Reacción superficial controlante $k_{a_o} \gg k_s$

$$r = k_s p_i \quad (6.10)$$

A continuación se comprobará el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones que resulten para las velocidades netas de los distintos productos, sustituyendo las velocidades de las reacciones elementales por alguna de las 3 ecuaciones anteriores (6.8), (6.9) y (6.10).

i) Reacción elemental 1. Desaparición de p-xileno

Para esta reacción según (6.1)

$$-\frac{dp_x}{d\left(\frac{M}{A}\right)} = r_1 \quad (6.11)$$

Se ensayaron las tres ecuaciones (6.8), (6.9), (6.10) acabadas de indicar sustituyendo sus valores en la ecuación (6.11).

Los datos experimentales se ajustaron satisfactoriamente a la ecuación (6.11) cuando se substituyó r_1 por la ecuación (6.10) correspondiente a la reacción entre el oxígeno adsorbido y el hidrocarburo en fase vapor controlada por la reacción superficial, mecanismo coincidente con el deducido en otras investigaciones realizadas en procesos similares con el mismo catalizador en nuestro laboratorio (52) (55). En efecto, en este caso,

$$-\frac{dp_x}{d\left(\frac{M}{A}\right)} = k_1 p_x \quad (6.12)$$

y suponiendo que el número de moles N_T es constante, dado el gran exceso de aire utilizado:

$$\begin{aligned} \frac{P_T}{N_T} \left(-\frac{dn_x}{d\left(\frac{M}{A}\right)} \right) &= k_1 \cdot \frac{P_T}{N_T} n_x \\ \therefore -\frac{dn_x}{d\left(\frac{M}{A}\right)} &= k_1 \cdot n_x \end{aligned} \quad (6.13)$$

siendo P_T la presión total.

Dada la facilidad de integración de la ecuación puede integrarse para su comprobación.

Separando variables,

$$- \int_1^{n_x} \frac{dn_x}{n_x} = k_1 \int_0^{M/A} d(M/A)$$

$$\therefore - \ln n_x = k_1 (M/A) \quad (6.14)$$

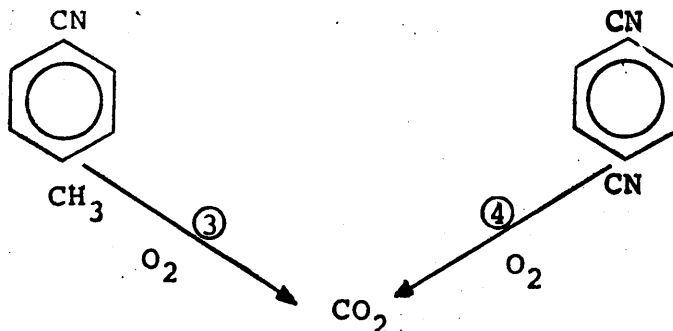
es decir, al representar $(-\ln n_x)$ frente a M/A debe obtenerse una línea recta de pendiente k_1 positiva que pasa por el origen.

En las figuras 6.24 a 6.27 se han representado los datos experimentales para cada temperatura. Puede observarse que su ajuste a rectas de las características indicadas es satisfactorio. Los valores de sus pendientes, k_1 , obtenidas por ajuste de los puntos por el método de los mínimos cuadrados son los siguientes:

<u>T</u>	<u>k_1</u>
390	$3,5 \cdot 10^{-3}$
400	$5,0 \cdot 10^{-3}$
410	$8,1 \cdot 10^{-3}$
420	$10,19 \cdot 10^{-3}$

ii) Reacciones elementales 3 y 4. Aparición de dióxido de carbono.

Según el mecanismo propuesto, el dióxido de carbono se genera por las reacciones en paralelo de oxidación del toluonitrilo y tereftalonitrilo



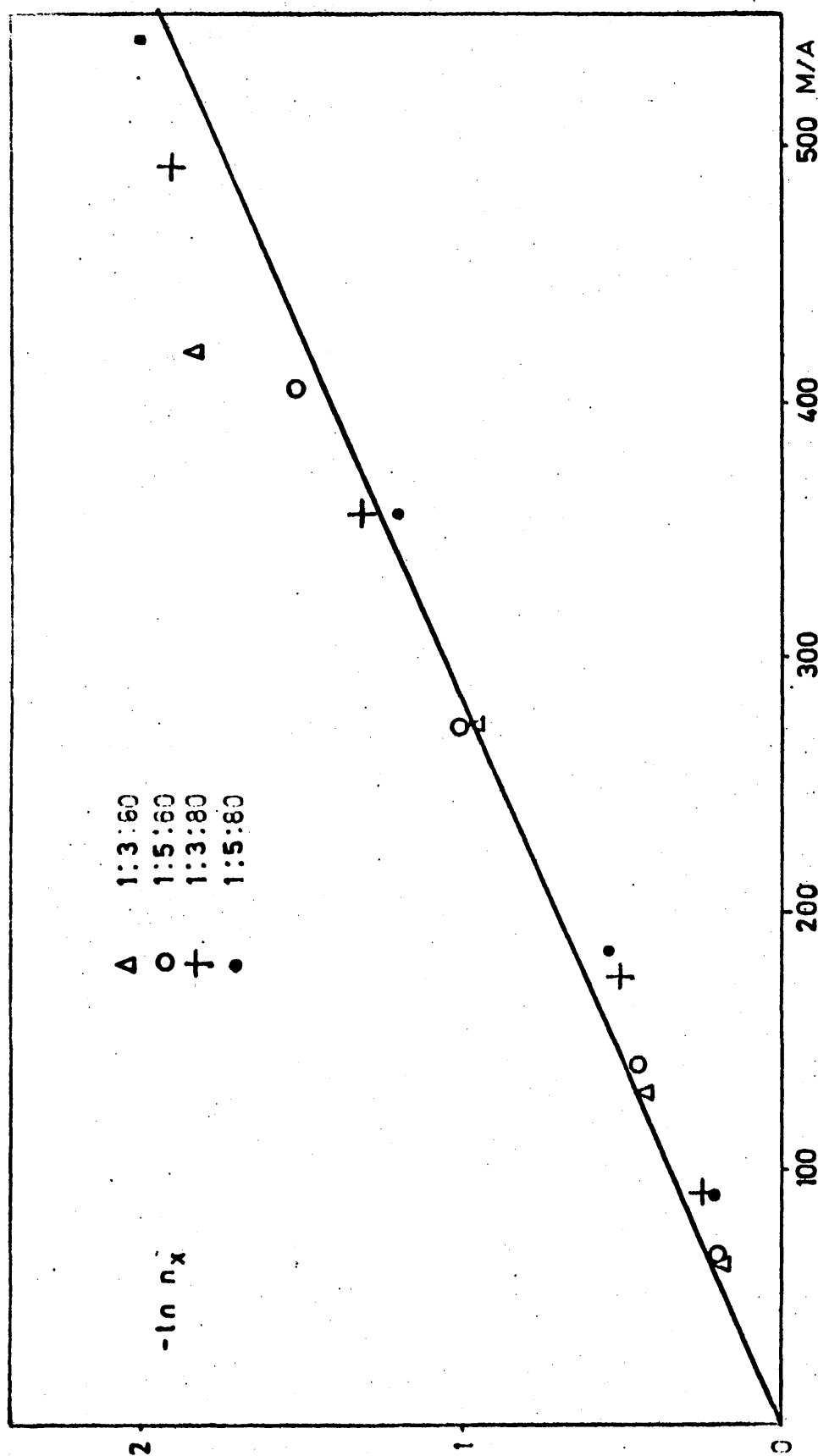


Figura 6.24

DESAPARICION DE XILENO. TEMP. 390°C

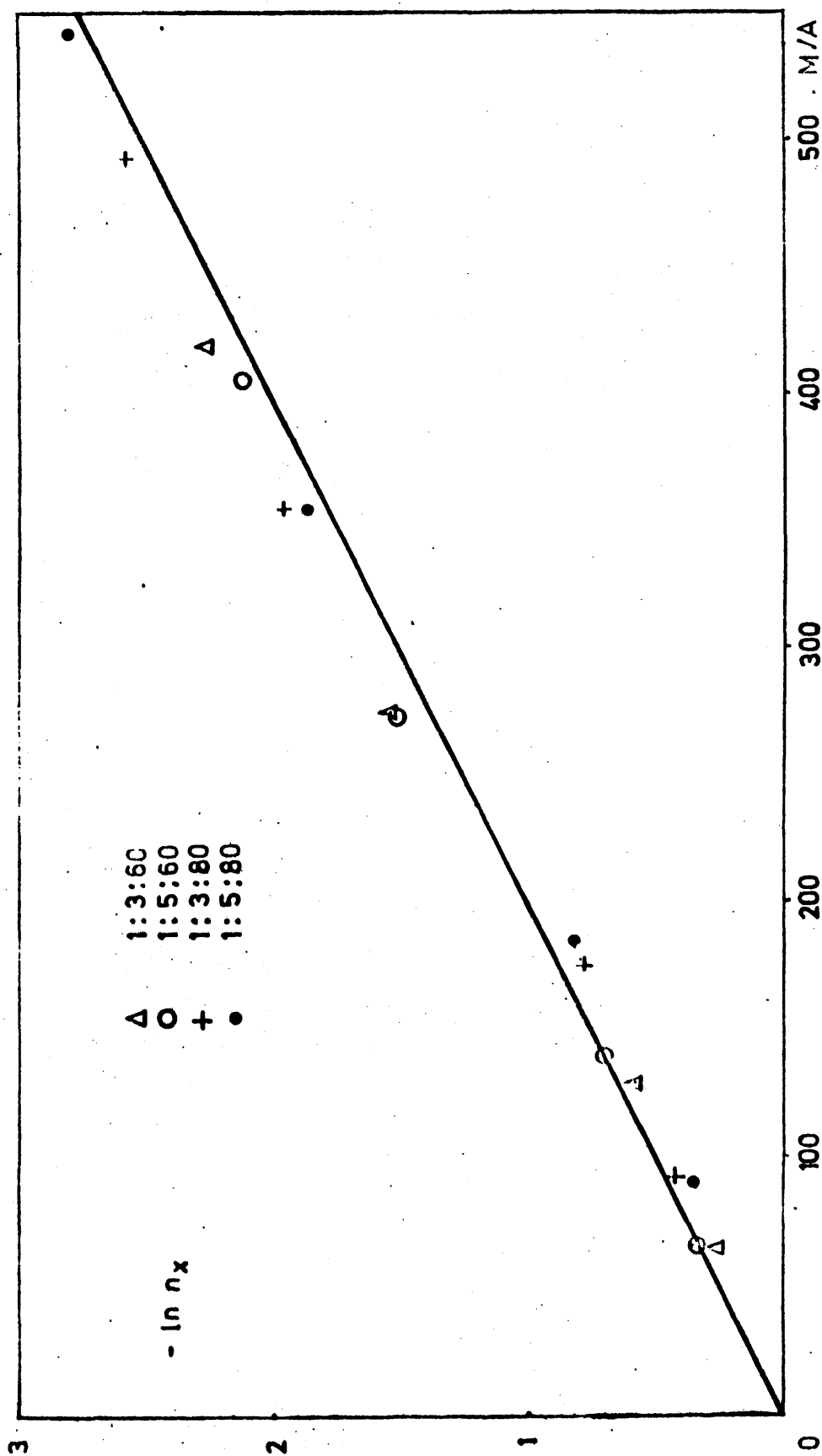


Figura 6.25

DESAPARICION DE XILENO. TEMP. 400°C

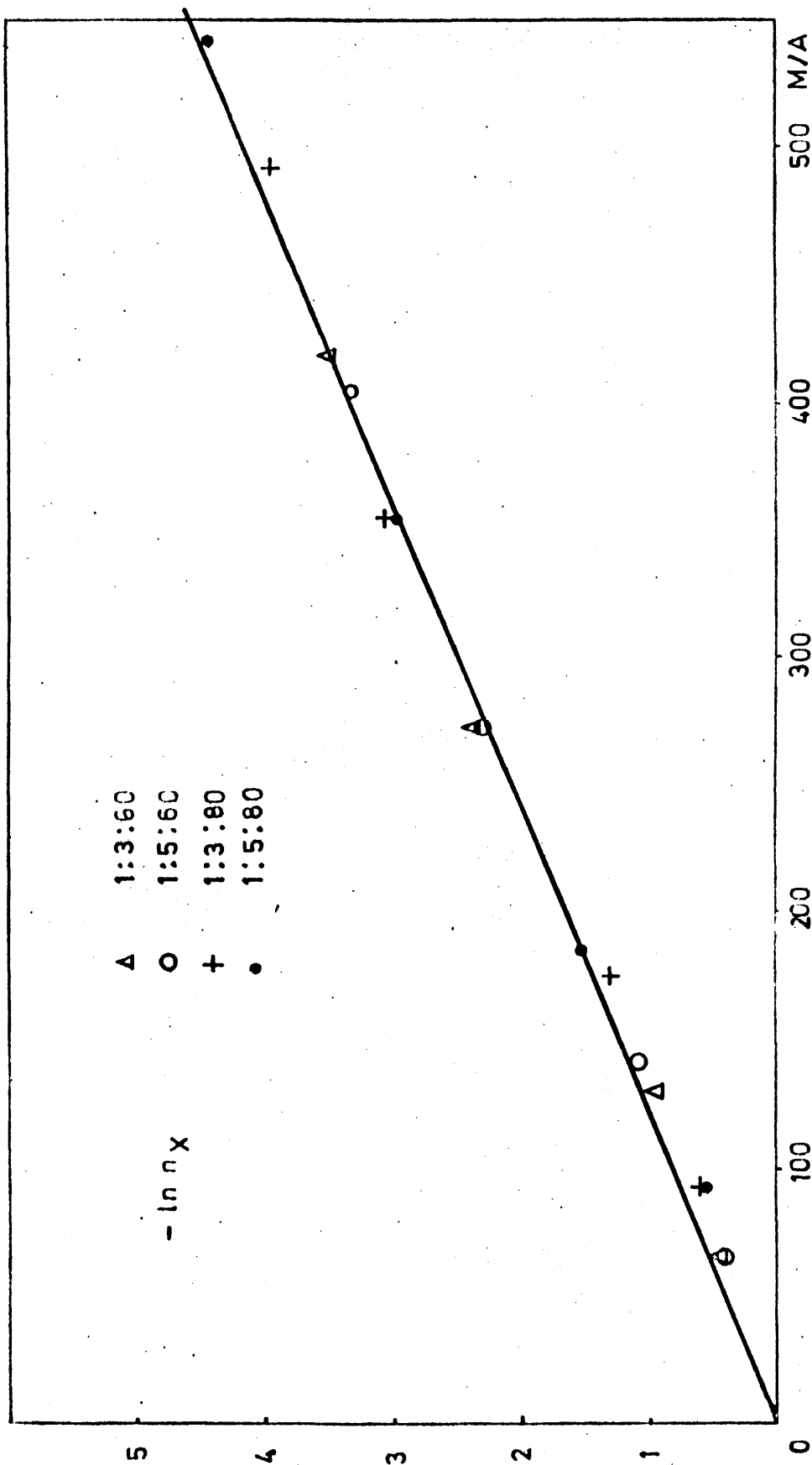


Figura 6.26
DESAPARICION DE XILENO. TEMP. 410°C

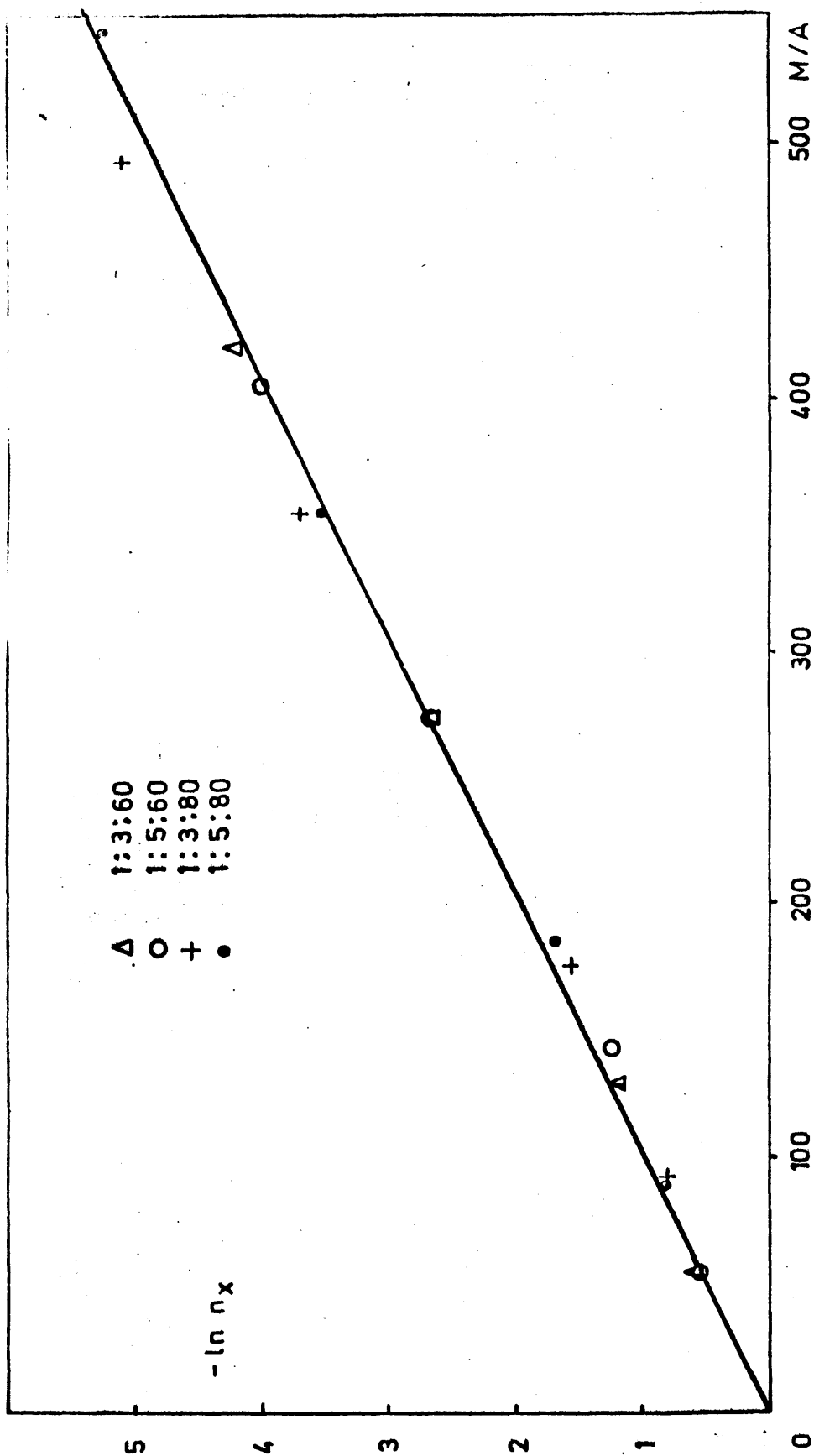


Figura 6.27

DESAPARICION DE XILENO. TEMP. 420°C

Como ya se ha indicado la velocidad neta de aparición de CO_2 viene expresada por la ecuación (6.4).

$$\frac{dp_c}{d(M/A)} = 8r_3 + 8r_4 \quad (6.15)$$

Dada la analogía química de los dos compuestos que se oxidan parecía lógico suponer un mecanismo de oxidación semejante para ambos. Sustituyendo sucesivamente r_3 y r_4 por cada una de las tres ecuaciones deducidas, (6.8), (6.9) y (6.10) se encontró buen ajuste a los datos experimentales al suponer que las velocidades de las etapas 3 y 4 son controladas por la etapa de reacción superficial, es decir responden a la ecuación (6.10).

En efecto, sustituyendo (en 6.15) r_3 y r_4 por dicha expresión se tiene:

$$\frac{dp_c}{d(M/A)} = 8k_3 p_{TN} + 8k_4 p_{TDN} \quad (6.16)$$

y teniendo en cuenta que, por la estequiometría de la reacción

$$p_c = 8 \cdot \frac{n_c}{N_T} \cdot p_T \quad (6.17)$$

$$p_{TN} = \frac{n_{TN}}{N_T} \cdot p_T \quad (6.18)$$

$$p_{TDN} = \frac{n_{TDN}}{N_T} \cdot p_T \quad (6.19)$$

resulta evidente que

$$\frac{dn_c}{d(M/A)} = k_3 \cdot n_{TN} + k_4 n_{TDN} \quad (6.20)$$

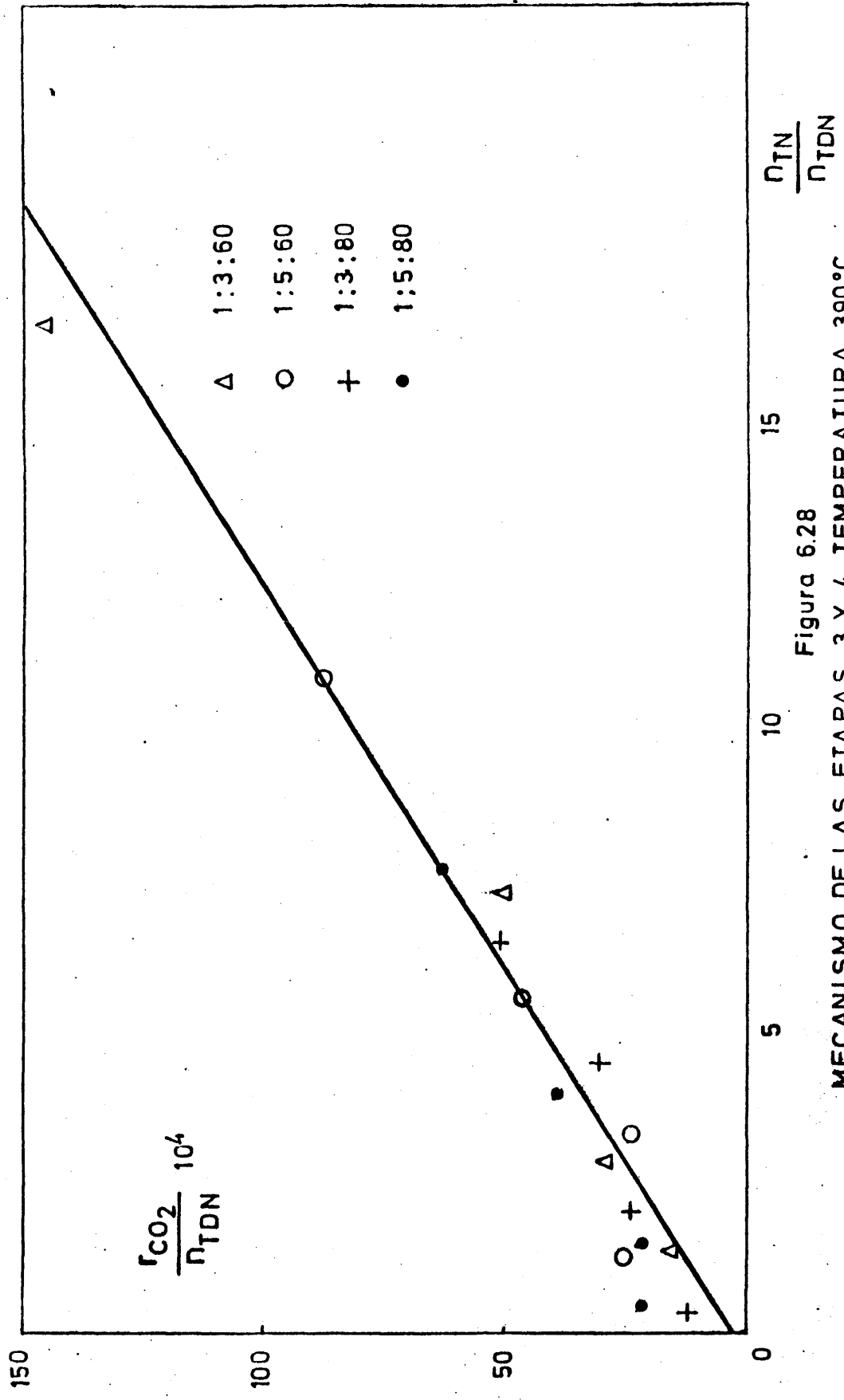


Figura 6.28

MECANISMO DE LAS ETAPAS 3 Y 4. TEMPERATURA 390°C

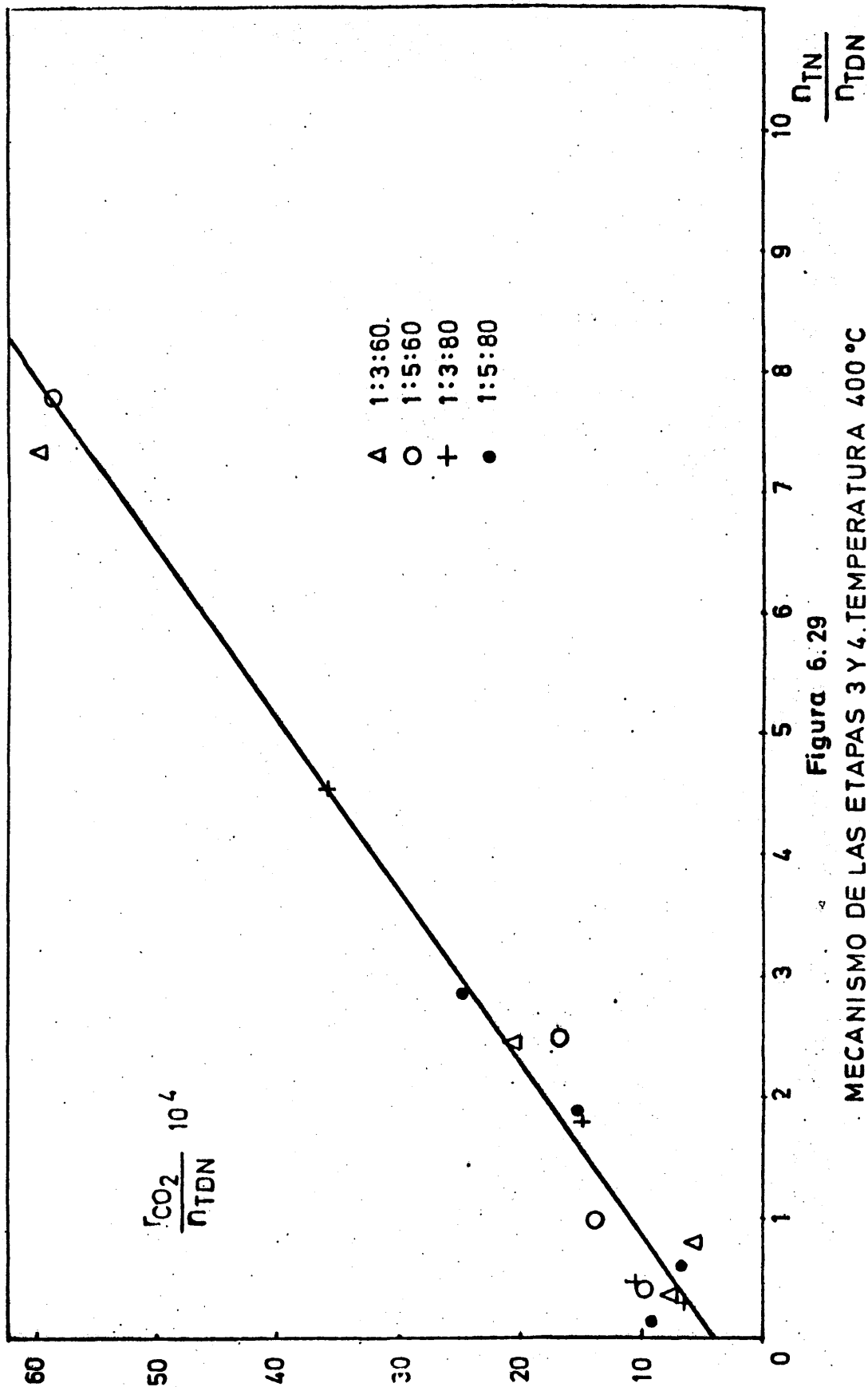


Figura 6.29

MECANISMO DE LAS ETAPAS 3 Y 4. TEMPERATURA 400 °C

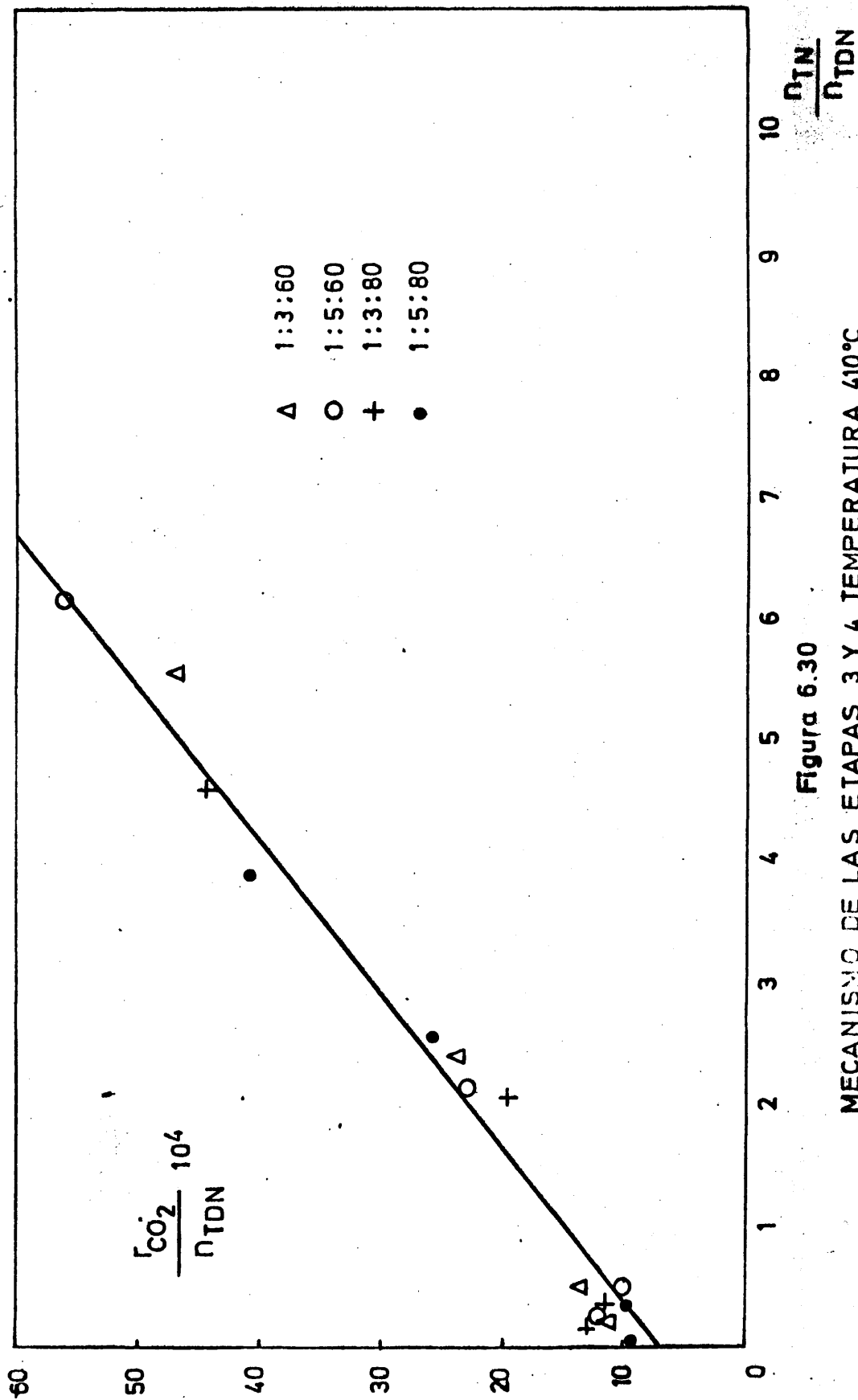


Figura 6.30

MECANISMO DE LAS ETAPAS 3 Y 4. TEMPERATURA 410°C

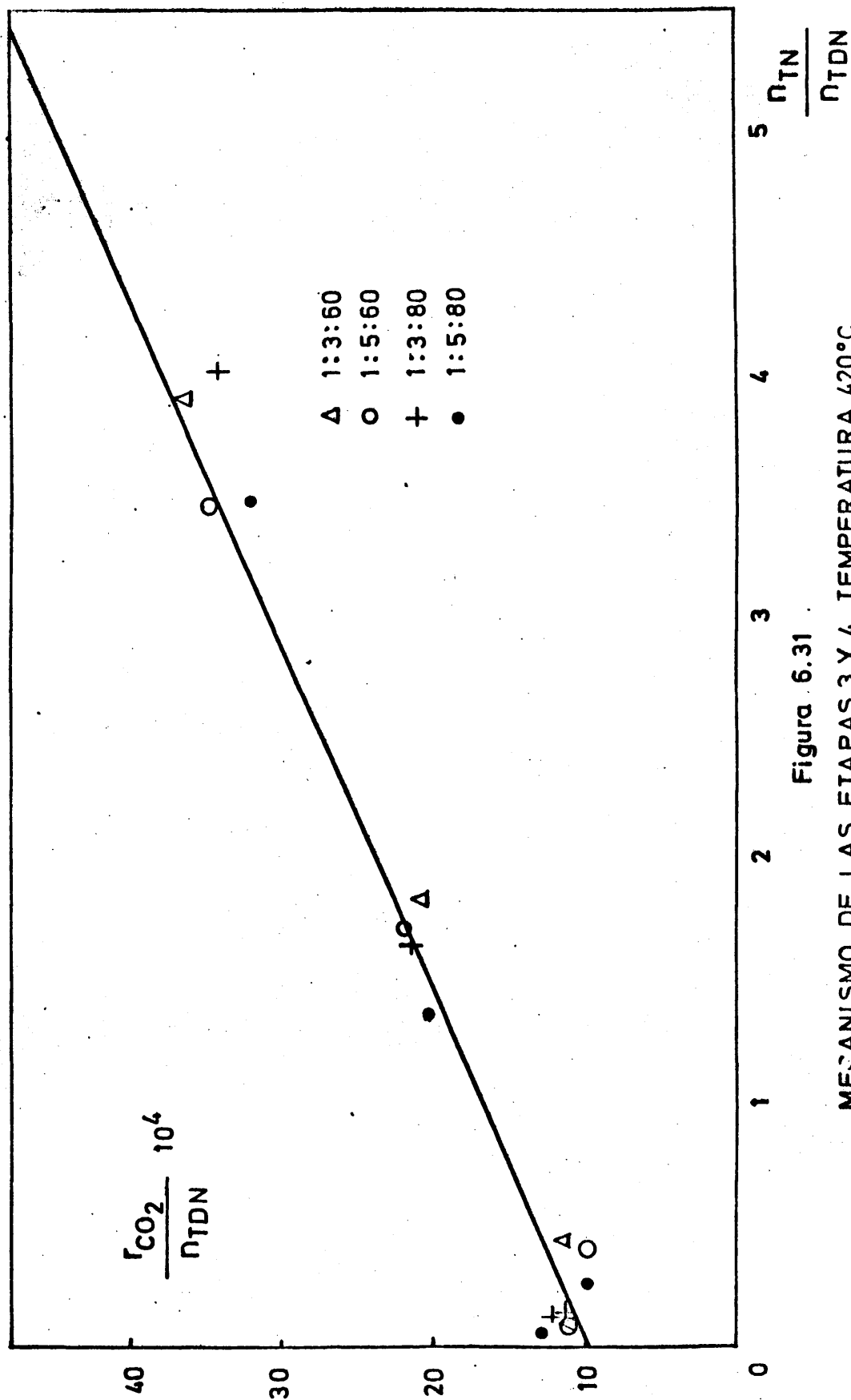


Figura 6.31

MECANISMO DE LAS ETAPAS 3 Y 4. TEMPERATURA 420°C

Dividiendo (6.20) por n_{TDN} se obtiene:

$$\frac{\frac{dn_c}{d(\frac{M}{A})}}{n_{TDN}} = k_3 \cdot \frac{n_{TN}}{n_{TDN}} + k_4 \quad (6.21)$$

Al representar la razón $\frac{dn_c}{d(M/A)} / n_{TDN}$ frente a la n_{TN}/n_{TDN} , evaluadas a partir de los datos experimentales (rendimientos y velocidades netas de aparición de CO_2 , calculadas por medida de las pendientes de la curva de aparición de dicho producto), que se reseñan en las Tablas 6.1 a 6.4, para cada una de las temperaturas, se han obtenido rectas, de pendiente k_3 y ordenada en el origen k_4 , tal como puede apreciarse en las figuras 6.28 a 6.31.

Se han calculado los valores más probables de k_3 y k_4 que resultan ser los siguientes:

T	k_3	k_4
390	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
400	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$4,05 \cdot 10^{-4}$
410	$7,95 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
420	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$9,85 \cdot 10^{-4}$

iii) Velocidad de la reacción elemental 2. Aparición de tereftalonitrilo

A fin de tener una ecuación explícita para r_2 restando la ecuación (6.2)

$$\frac{dp_{TN}}{d(M/A)} = r_1 - r_2 - r_3$$

de la ecuación 6.3.

$$\frac{dp_{TDN}}{d(M/A)} = r_2 - r_4$$

Se tiene:

$$2r_2 = \frac{dp_{TN}}{d(M/A)} - \frac{dp_{TDN}}{d(M/A)} + r_1 - r_3 + r_4$$

o bien

$$r_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{dp_{TN}}{d(M/A)} - \frac{dp_{TDN}}{d(M/A)} + r_1 - r_3 + r_4 \right]$$

Sustituyendo r_1 , r_3 y r_4 por sus expresiones (6.12) y (6.16):

$$- \frac{dp_x}{d(M/A)} = k_1 p_x \quad (6.12)$$

$$\frac{dp_c}{d(M/A)} = 8kp_{TN} + 8kp_{TDN} \quad (6.16)$$

y teniendo en cuenta $p_i = \frac{n_i}{N_T} P_T$, que se cumple para toluenitrilo, tereftalonitrilo y xileno resulta:

$$r_2 = \frac{1}{2} \frac{P_T}{N_T} \left[\frac{dn_{TN}}{d(M/A)} - \frac{dn_{TDN}}{d(M/A)} + k_1 n_x + k_4 n_{TDN} - k_3 n_{TN} \right]$$

o bien:

$$r'_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{dn_{TN}}{d(M/A)} - \frac{dn_{TDN}}{d(M/A)} + k_1 n_x + k_4 n_{TDN} - k_3 n_{TN} \right] \quad (6.22)$$

A partir de las velocidades netas de aparición de tereftalonitrilo y tolunitrilo y de las expresiones deducidas en los apartados i) e ii) para r_1 , r_3 y r_4 , ecuaciones (6.12) y (6.20), se han calculado los valores de r'_2 para cada punto experimental; en las tablas 6.5 a 6.8 se reseñan los cálculos realizados.

Se han probado para r'_2 las ecuaciones correspondientes a los tres mecanismos probables, encontrándose resultado positivo con la ecuación

$$r_2 = k_2 n_{TN} \quad (6.23)$$

Correspondiente a la oxidación del tolunitrilo en la fase gaseosa por el oxígeno adsorbido controlada por la etapa de reacción superficial, coincidente además con el mecanismo propuesto para la oxidación total de tolunitrilo y tereftalonitrilo a CO_2 y para la desaparición de p-xileno.

En efecto, al representar los valores deducidos para r'_2 frente al rendimiento de tolunitrilo para cada temperatura los puntos se disponen sensiblemente alrededor de líneas rectas de pendiente positiva, k_2 que pasan por el origen (figuras 6.32 a 6.35), si bien, existe una dispersión mayor que en los casos anteriores, sin duda a causa de la medida indirecta de r'_2 , afectada de un error considerable. Los valores más probables de las pendientes obtenidas por ajuste de los puntos son:

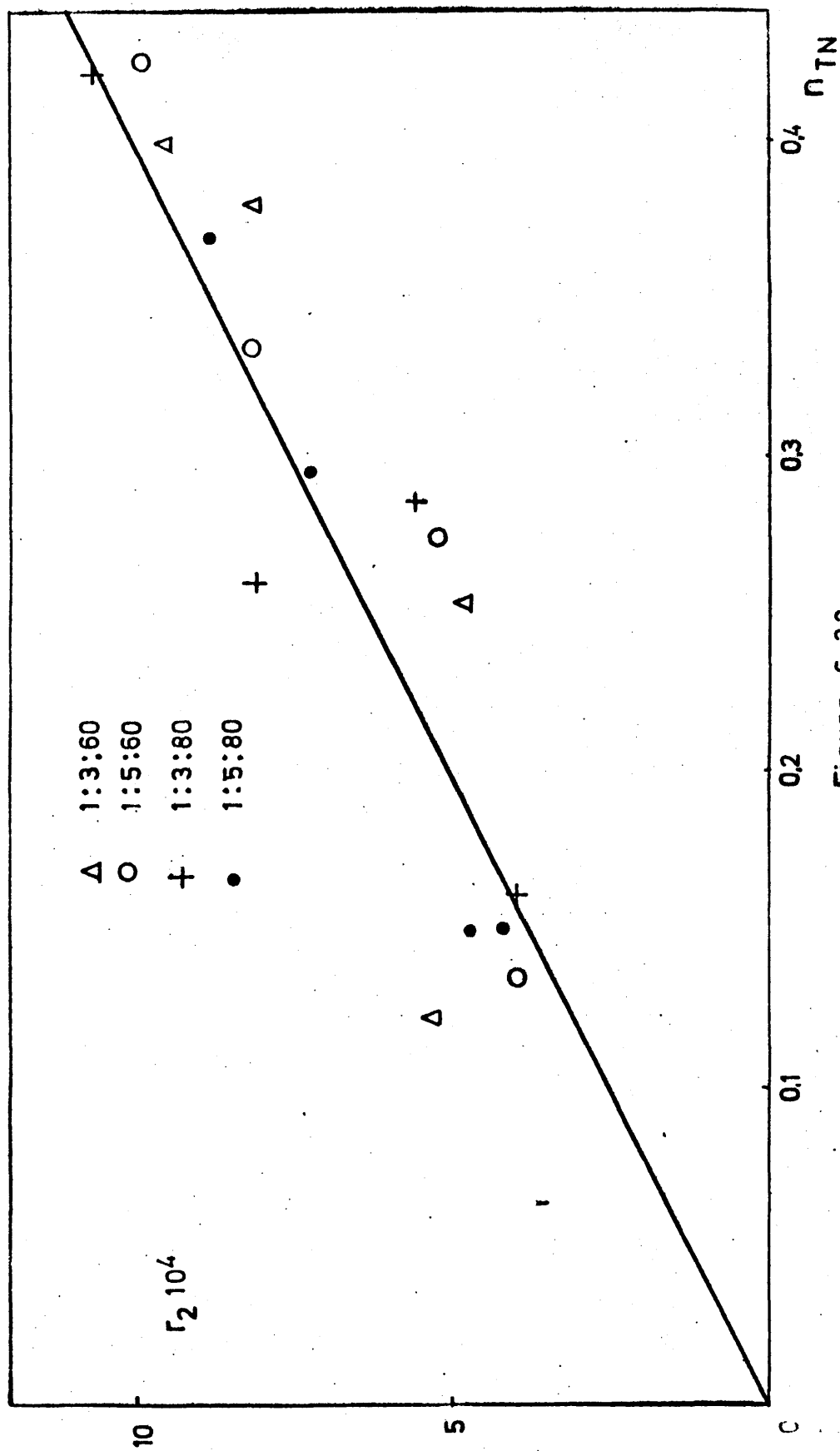


Figura 6.32

MECANISMO DE LA ETAPA 2. TEMPERATURA 390°C

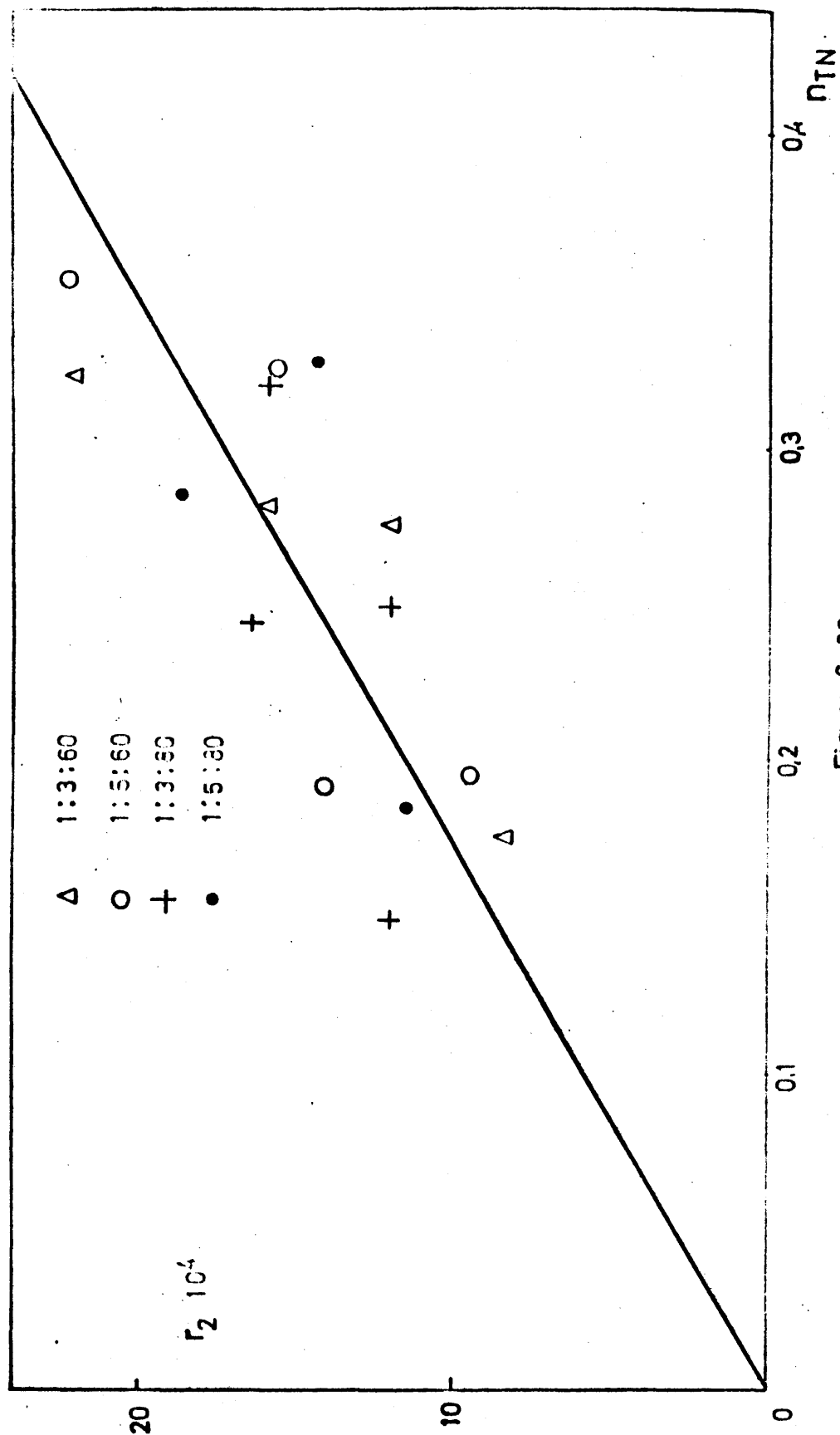


Figura 6.33

MECANISMO DE LA ETAPA 2. TEMPERATURA 400°C

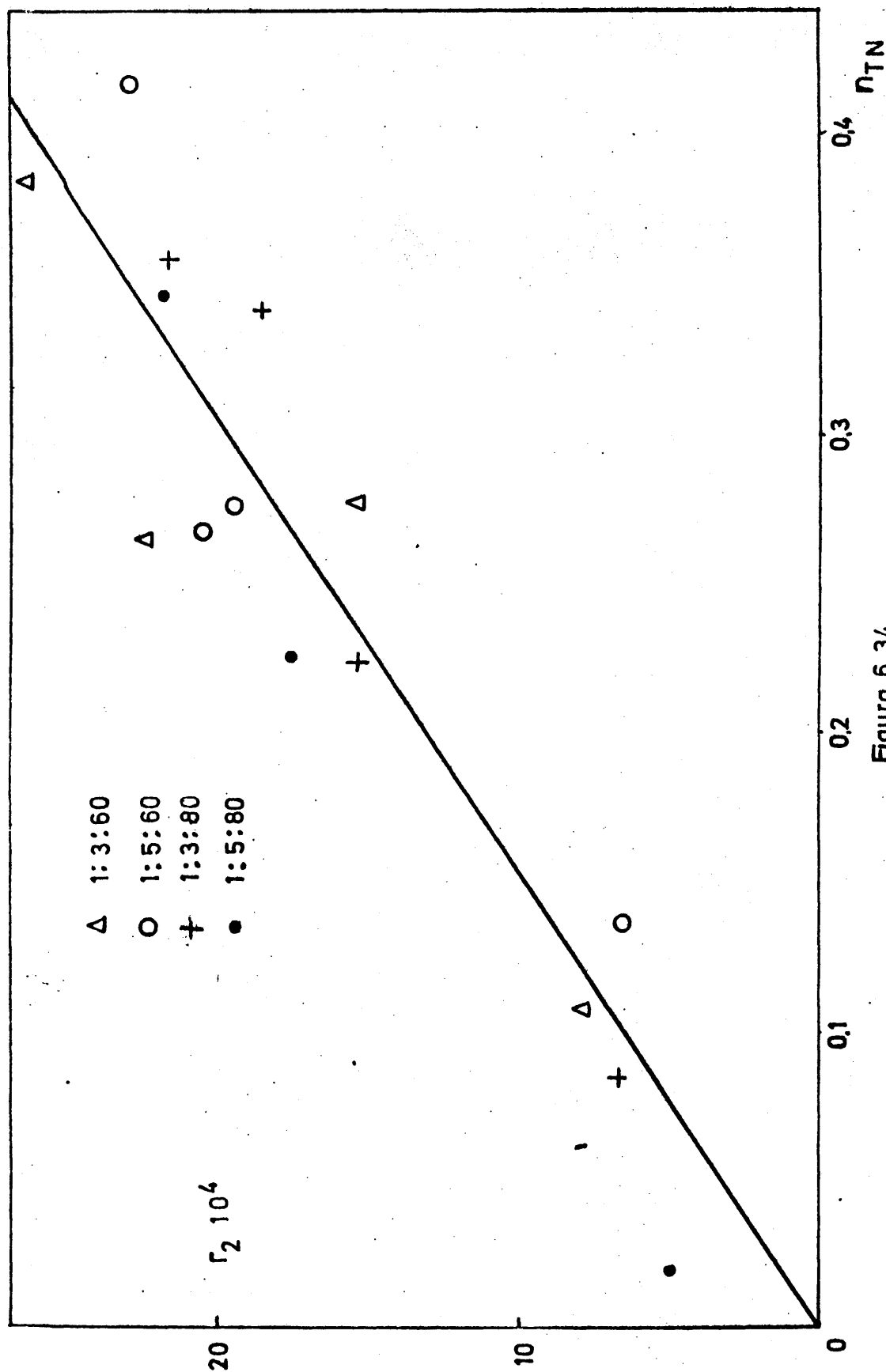


Figura 6.34
MECANISMO DE LA ETAPA 2 TEMPERATURA 410°C

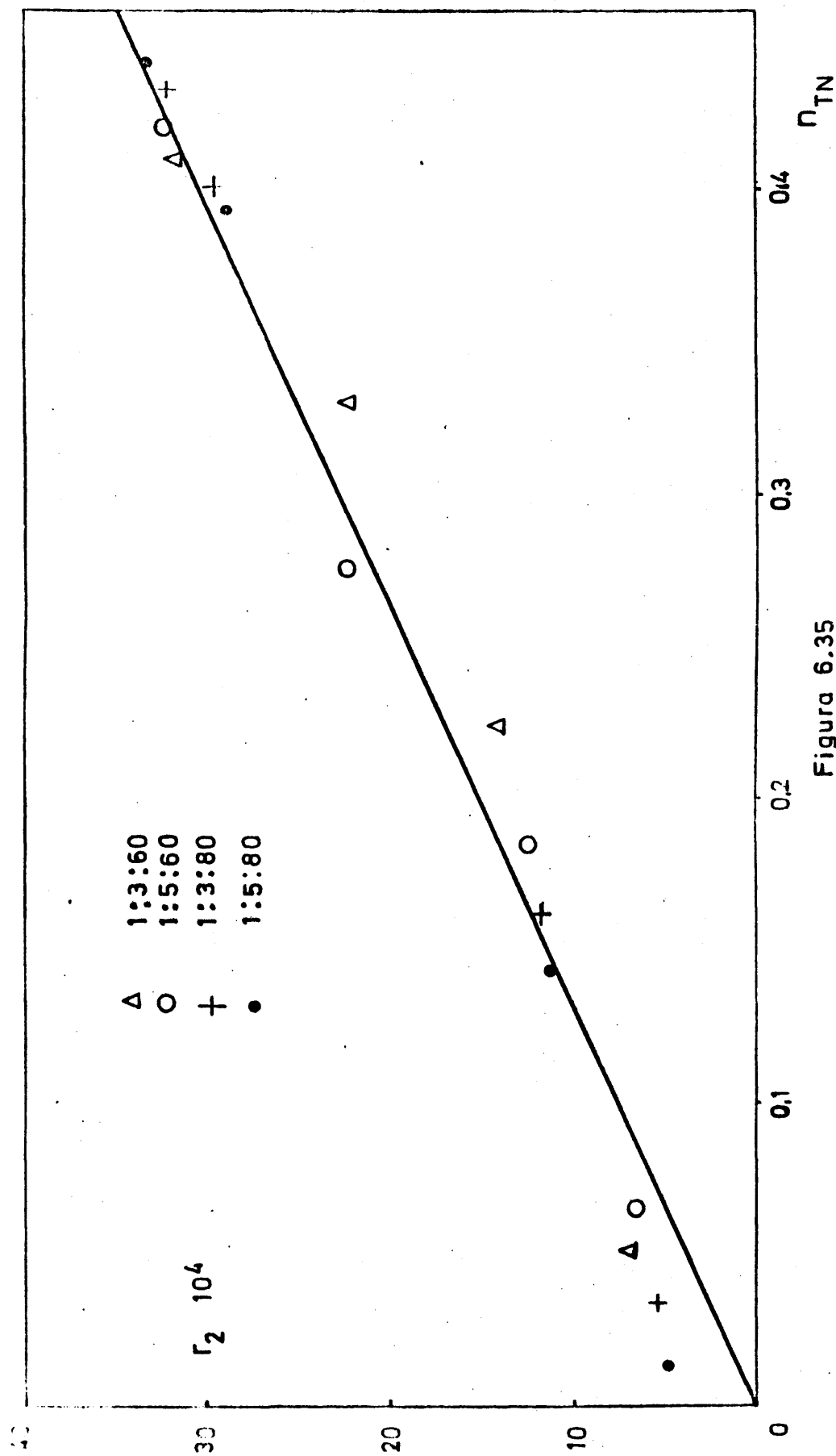


Figura 6.35

MECANISMO DE LA ETAPA 2. TEMPERATURA 420°C

<u>T</u>	<u>k₂</u>
390	2,7.10 ⁻³
400	5,7.10 ⁻³
410	6,6.10 ⁻³
420	8,3.10 ⁻³

iv) Variación de las constantes cinéticas con la temperatura.

En la figura 6.36 se ha representado el logaritmo de las cuatro constantes cinéticas obtenidas frente a la inversa de la temperatura absoluta. Se observa que los puntos se ajustan a líneas rectas que responden a la ecuación de Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

Por medida de la pendiente y la ordenada en el origen, puesto que en este caso las cuatro constantes son verdaderas constantes de velocidad, se han deducido los valores de la energía de activación aparente E, y los valores del factor preexponencial A, correspondientes a cada una de ellas que resultaron ser:

	<u>E, cal/mol</u>	<u>A</u>
k ₁	19400	1,38866.10 ⁴
k ₂	13910	2,346.10 ⁴
k ₃	2220	3,842.10 ⁻³
k ₄	14200	28,632

Los valores de E obtenidos concuerdan con los obtenidos en anteriores investigaciones (55).

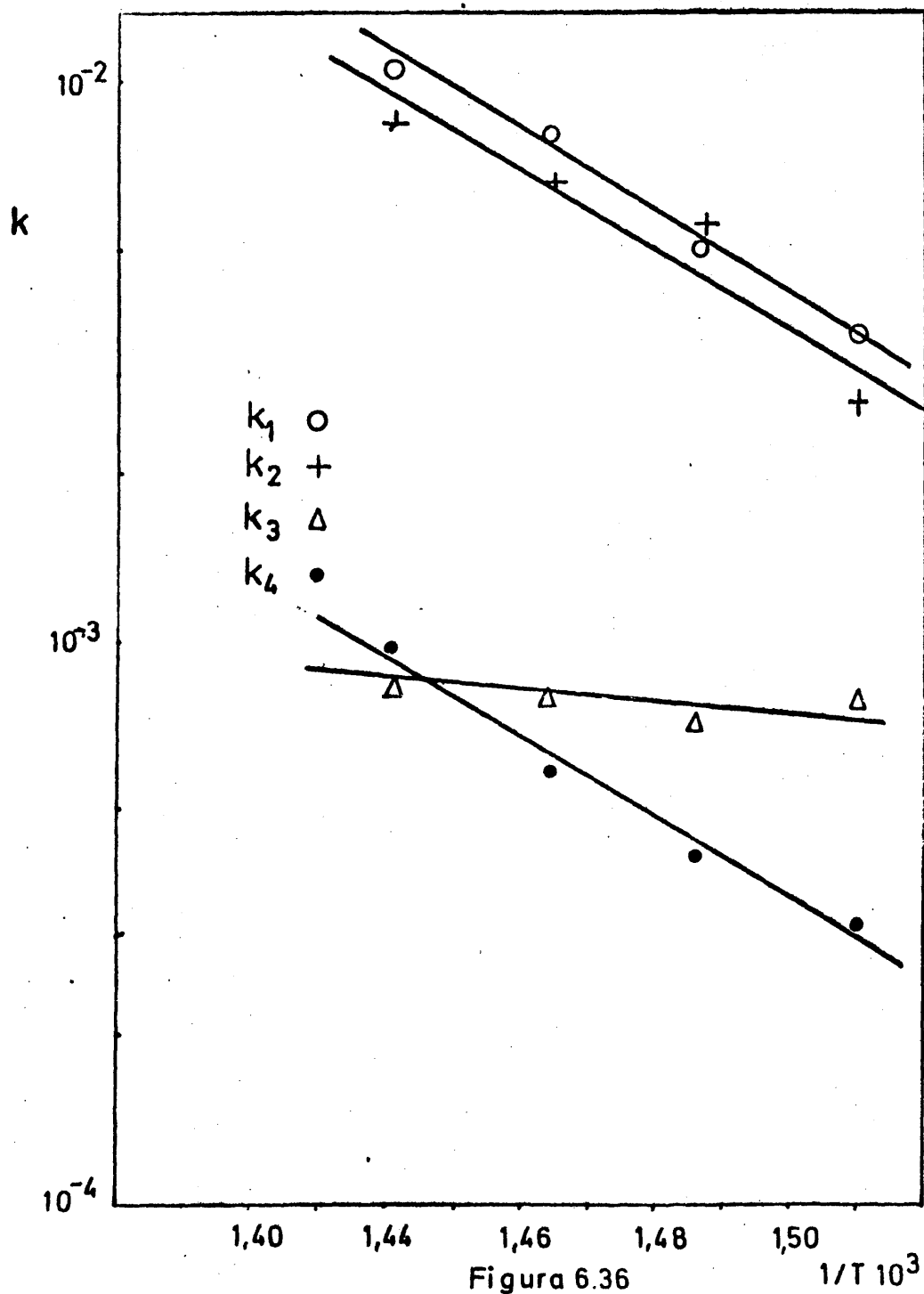


Figura 6.36

VARIACION DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD OBTENIDAS CON LA TEMP.

v) Integración de las ecuaciones de velocidad de reacción.

El mecanismo propuesto para este proceso, así como las ecuaciones de velocidad correspondientes a las reacciones elementales se han deducido por separado, utilizando los resultados obtenidos en la experimentación.

A fin de comprobar el mecanismo propuesto para el proceso en estudio se procedió a la integración del sistema de ecuaciones diferenciales deducidas para las velocidades netas de p-xileno, tereftalonitrilo y dióxido de carbono:

Desaparición de xileno

$$-\frac{dn_x}{d(M/A)} = k_1 n_x \quad (6.24)$$

Aparición de CO₂

$$\frac{dn_c}{d(M/A)} = k_3 n_{TN} + k_4 n_{TDN} \quad (6.25)$$

Aparición de tereftalonitrilo

$$\frac{dn_{TDN}}{d(M/A)} = k_2 n_{TN} - k_4 n_{TDN} \quad (6.26)$$

La primera de ellas (6.24) pudo integrarse directamente,

$$-\ln n_x = k_1 (M/A) \quad (6.14)$$

Integrada ya la ecuación correspondiente a la desaparición de p-xileno, las dos restantes, (6.25) y (6.26), constituyen un sistema de dos ecuaciones diferenciales que pueden resolverse fácilmente por un método de diferencias finitas. En efecto se sustituye en ellas

$$dn_c = \Delta n_c$$

$$dn_{TDN} = \Delta n_{TDN}$$

$$d(M/A) = \Delta(M/A) \quad (6.27)$$

y se toma como valor medio de n_c y n_{TDN} en cada intervalo de $\Delta(M/A)$

$$\bar{n}_c = n'_c + \frac{\Delta n_c}{2}$$

y

(6.28)

$$\bar{n}_{TDN} = n'_{TDN} + \frac{\Delta n_{TDN}}{2}$$

siendo n'_c y n'_{TDN} los valores correspondientes al principio del intervalo.

También se cumple

$$n_c + n_{TDN} + n_{TN} + n_x = 1 \quad (6.29)$$

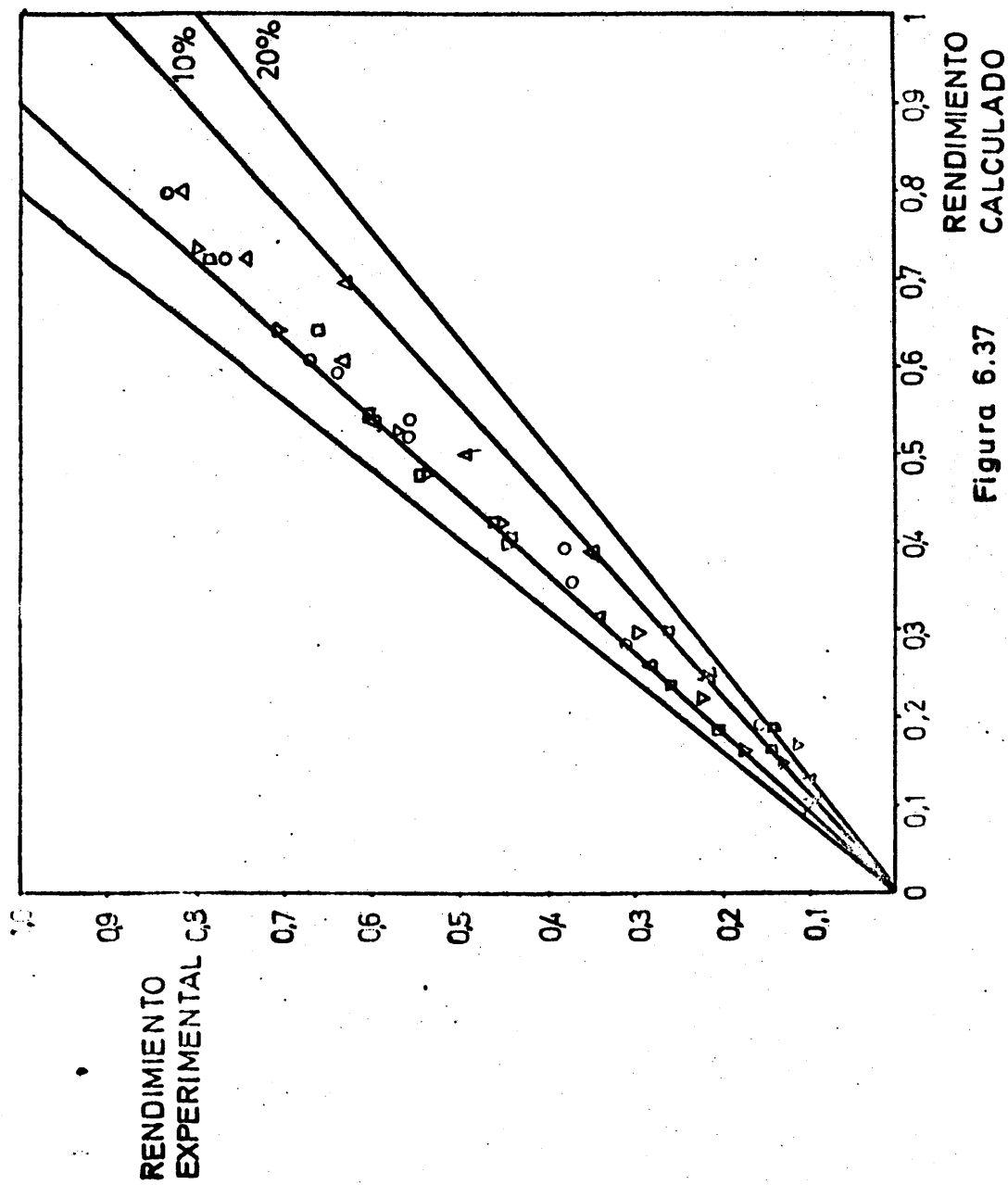
Con las sustituciones (6.27) (6.28) y (6.29) de las dos ecuaciones diferenciales (6.25) (6.26) puede despejarse Δn_{TDN} y Δn_c fácilmente. A partir de la condición inicial

$$M/A = 0 \quad \begin{cases} n_c = 0 \\ n_{TDN} = 0 \end{cases} \quad (6.30)$$

se realiza la integración de las ecuaciones. Tanto la deducción de las ecuaciones para Δn_{TDN} y Δn_c , como el programa de cálculo seguido se detalla en el Apéndice.

En las figuras 6.37, 6.38 y 6.39 se han representado los valores de los rendimientos de tereftalonitrilo, dióxido de carbono y p-xileno calculados mediante las tres ecuaciones integradas frente a los valores experimentales.

En ellas puede observarse la buena concordancia obtenida. En efecto para el tereftalonitrilo, de los 64 puntos prácticamente todos (58) presentan diferencias entre los va



VALORES DE LOS RENDIMIENTOS CALCULADOS FRENTE A LOS EXPERIMENTALES. NILENO

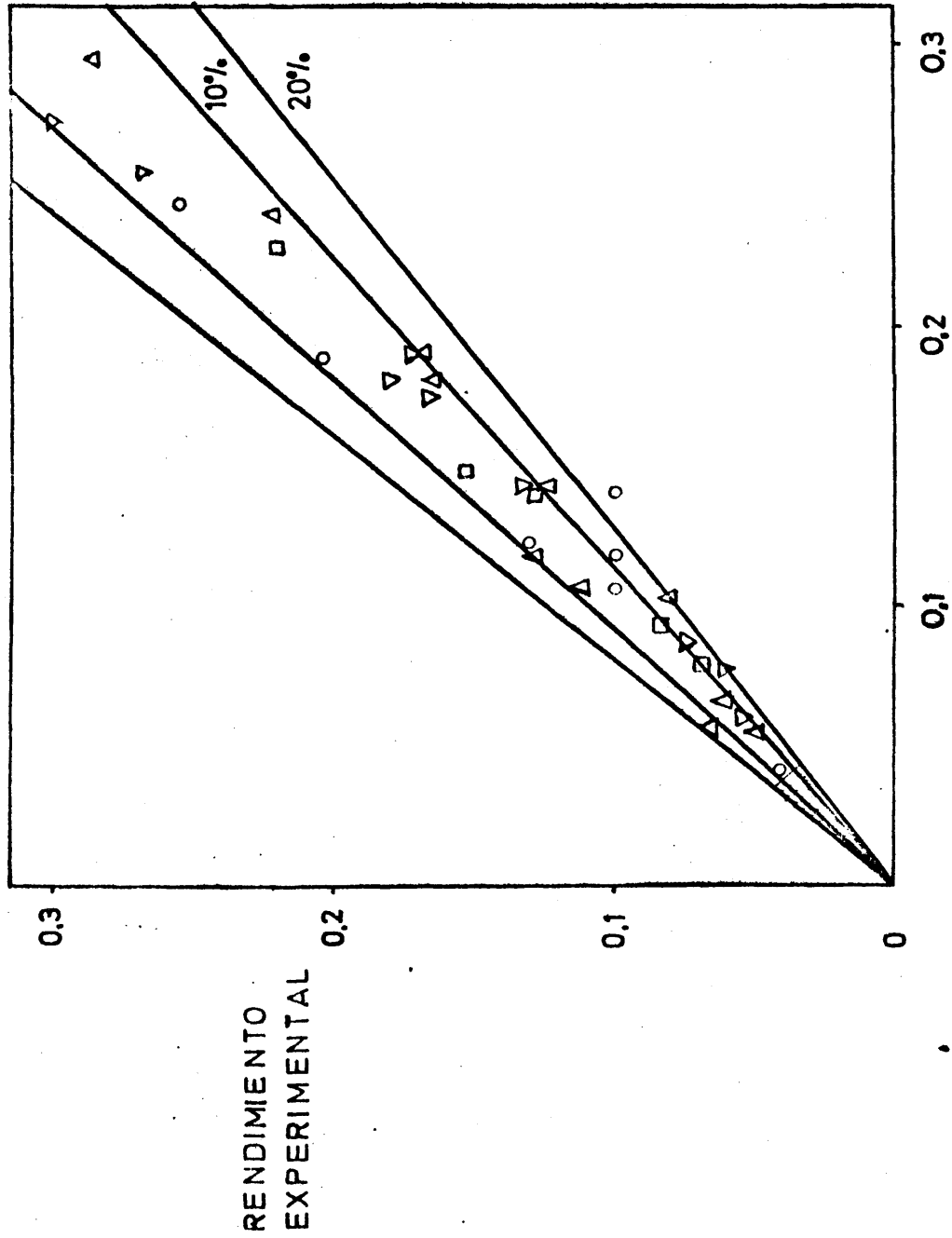


Figura 6.38

VALORES DE LOS RENDIMIENTOS CALCULADOS FRENTE A LOS EXPERIMENTALES. CO₂

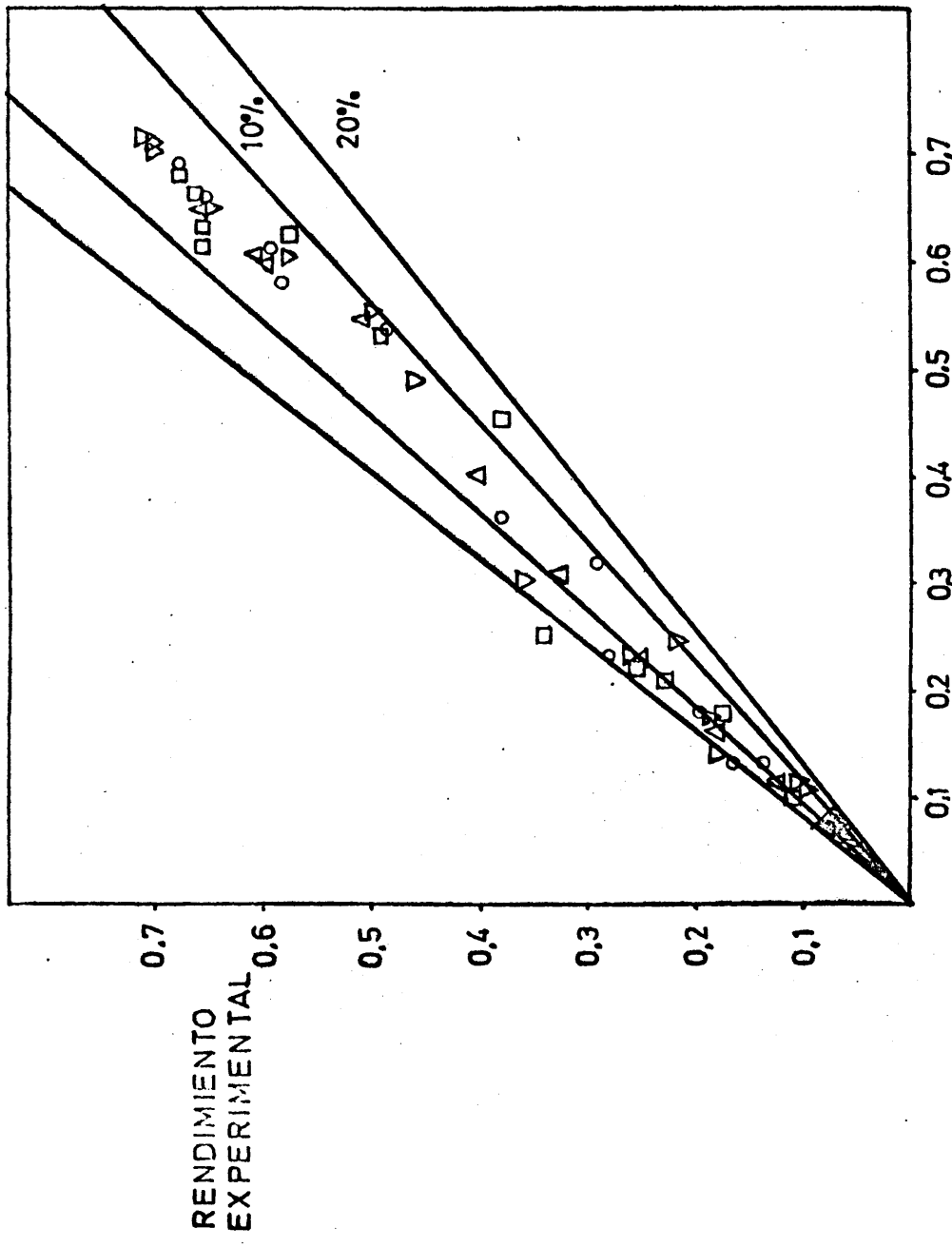


Figura. 6.39

VALORES DE LOS RENDIMIENTOS CALCULADOS FRENTE A LOS EXPERIMENTALES.TDN

lores calculados y los experimentales menores que $\pm 10\%$. Los puntos anómalos corresponden además a experimentos realizados con valor de la razón M/A muy pequeños, poco significativos por sus rendimientos bajos y gran error en el análisis.

Para el dióxido de carbono y el p-xileno no reaccionado los resultados calculados quedan en su mayor parte dentro de $\pm 10\%$, si bien existe algo más dispersión que para el tereftalonitrilo.

En una investigación anterior (60) se demostró la escasa variación de los rendimientos al modificar el diámetro del reactor en el intervalo de 3 a 6 cm. Siendo este último valor próximo a los diámetros utilizados en reactores catalíticos fluidizados multitubulares las ecuaciones obtenidas servirán para el diseño de éstos, especialmente útiles dado el carácter fuertemente exotérmico de este proceso.

TABLA 6.1

Mecanismo de las etapas 3 y 4. Aparición de CO₂

Temperatura 390°C			Presión 800 mm		
Exp.	$r_{CO_2} \cdot 10^4$	n_{TN}	n_{TDN}	$(r_{CO_2}/n_{TDN}) \cdot 10^4$	n_{TN}/n_{TDN}
111	1,02	0,125	0,007	145,71	16,67
112	1,75	0,255	0,035	50,00	7,27
113	4,06	0,390	0,140	29,00	2,78
114	4,57	0,405	0,305	14,98	1,33
211	1,06	0,135	0,012	88,33	10,81
212	2,35	0,275	0,050	47,00	5,51
213	3,12	0,426	0,130	24,00	3,28
214	7,97	0,338	0,318	25,06	1,06
311	1,27	0,161	0,025	51,00	6,46
312	1,98	0,288	0,064	30,94	4,45
313	4,92	0,421	0,205	24,00	2,05
314	5,84	0,260	0,449	13,00	0,58
411	1,19	0,151	0,019	62,63	7,65
412	2,92	0,295	0,075	38,93	3,94
413	4,48	0,370	0,249	17,99	1,48
414	9,90	0,150	0,550	18,00	0,27

TABLA 6.2

Mecanismo de las etapas 3 y 4. Aparición del CO₂

Exp.	Temperatura 400°		Presión 800 mm		
	$r_{CO_2} \cdot 10^4$	n_{TN}	n_{TDN}	$(r_{CO_2}/n_{TDN}) \cdot 10^4$	n_{TN}/n_{TDN}
121	1,44	0,176	0,024	60,00	7,35
122	2,41	0,280	0,115	20,96	2,44
123	4,80	0,323	0,400	12,00	0,81
124	4,77	0,275	0,597	7,99	0,46
221	1,47	0,195	0,0255	58,80	7,80
222	2,21	0,325	0,130	17,00	2,50
223	5,04	0,351	0,360	14,00	0,98
224	5,80	0,190	0,580	10,00	0,33
321	1,99	0,251	0,055	36,18	4,54
322	2,65	0,320	0,177	14,97	1,80
323	5,56	0,245	0,530	10,49	0,46
324	4,00	0,150	0,615	6,50	0,25
421	1,62	0,185	0,065	24,92	2,86
422	3,15	0,328	0,175	18,00	1,88
423	3,39	0,284	0,485	6,99	0,59
24	6,65	0,060	0,700	9,50	0,09

TABLA 6.3

Mecanismo de las etapas 3 y 4. Aparición de CO₂

Temperatura 410°C			Presión 800 mm		
Exp.	$r_{CO_2} \cdot 10^4$	n_{TN}	n_{TDN}	$(r_{CO_2}/n_{TDN}) \cdot 10^4$	n_{TN}/n_{TDN}
131	2,35	0,276	0,050	47,00	5,53
132	3,84	0,381	0,160	24,01	2,39
133	7,29	0,268	0,540	13,50	0,50
134	7,43	0,106	0,647	11,49	0,16
231	2,52	0,276	0,045	56,00	6,14
232	3,99	0,416	0,175	22,80	2,38
233	5,35	0,268	0,535	10,00	0,50
234	7,92	0,138	0,660	12,00	0,21
331	3,32	0,340	0,075	44,26	4,53
332	4,30	0,457	0,220	19,54	2,07
333	7,18	0,221	0,625	11,49	0,35
334	8,78	0,085	0,675	13,00	0,13
431	3,61	0,348	0,090	40,11	3,86
432	5,83	0,472	0,230	25,34	2,05
433	6,00	0,225	0,605	9,92	0,37
434	6,79	0,020	0,715	9,50	0,03

TABLA 6.4

Mecanismo de las etapas 3 y 4. Aparición de CO₂

Temperatura 420°			Presión 800 mm		
Exp.	$r_{CO_2} \cdot 10^4$	n_{TN}	n_{TDN}	$(r_{CO_2}/n_{TDN}) \cdot 10^4$	n_{TN}/n_{TDN}
141	3,27	0,330	0,0085	38,47	3,89
142	4,72	0,409	0,225	20,98	1,82
143	6,95	0,224	0,605	11,49	0,37
144	7,44	0,0051	0,677	10,99	0,08
241	2,78	0,275	0,079	34,88	3,45
242	5,09	0,420	0,231	21,99	1,74
243	6,15	0,184	0,615	10,00	0,30
244	7,59	0,065	0,690	11,00	0,09
341	3,60	0,401	0,100	36,00	4,01
342	5,50	0,432	0,250	21,97	1,73
343	7,30	0,162	0,635	11,50	0,26
344	7,94	0,035	0,662	11,99	0,05
441	3,68	0,392	0,115	31,97	3,40
442	6,20	0,441	0,300	20,63	1,47
443	6,52	0,142	0,652	10,00	0,23
444	9,10	0,121	0,700	13,00	0,02

TABELA 6.5

Comprobación mecanismo de la etapa 2 T = 390°C

Exp	n_{TN}	n_{TDN}	$-r_x \cdot 10^4$	$r_{TN} \cdot 10^4$	$r_{TDN} \cdot 10^4$	$r_2 \cdot 10^4$
111	0,1250	0,0075	27,21	-20,00	4,31	5,27
112	0,2552	0,0351	20,97	-15,33	5,74	4,74
113	0,3903	0,1403	16,13	- 4,53	7,09	8,02
114	0,4055	0,3050	13,09	1,07	8,89	9,42
211	0,1351	0,0125	25,27	-21,05	4,76	3,97
212	0,2756	0,0500	23,13	-16,27	5,67	5,25
213	0,4262	0,1301	16,29	- 1,73	8,28	9,93
214	0,3377	0,3188	8,43	2,07	9,70	9,26
311	0,1615	0,0250	22,42	-17,20	3,95	4,02
312	0,2885	0,0648	20,42	-12,33	5,06	5,53
313	0,4215	0,2053	16,54	0	7,59	10,72
314	0,2601	0,4490	6,88	1,94	7,90	8,03
411	0,1515	0,0198	22,60	-16,67	3,70	4,25
412	0,2955	0,0750	20,97	-11,47	6,88	71,5
413	0,3705	0,2498	14,91	- 0,93	5,98	8,90
414	0,1500	0,5500	4,53	+ 1,10	3,24	4,69

TABLA 6.6

Comprobación mecanismo de la etapa 2 T = 400°C

Exp	n_{TN}	n_{TDN}	$-r_x \cdot 10^4$	$r_{TN} \cdot 10^4$	$r_{TDN} \cdot 10^4$	$r_2 \cdot 10^4$
121	0,1765	0,0245	36,70	-27,00	7,21	8,31
122	0,2805	0,1150	29,51	-11,07	15,24	16,06
123	0,3235	0,4000	18,54	2,87	22,14	21,42
124	0,2755	0,5971	7,63	6,27	9,73	12,03
221	0,1950	0,0250	35,88	-23,43	8,00	9,57
222	0,3255	0,1301	27,69	-10,27	15,68	15,65
223	0,3515	0,3603	16,98	5,67	22,80	22,19
224	0,1901	0,5803	9,86	7,60	12,53	13,98
321	0,2510	0,0552	28,72	-14,67	9,77	11,15
322	0,3201	0,1773	22,38	- 6,07	16,84	15,78
323	0,2455	0,5298	13,77	7,20	11,07	16,21
324	0,1503	0,6150	7,92	8,33	6,33	11,99
421	0,1855	0,0648	31,96	-17,93	10,50	11,50
422	0,3285	0,1750	21,55	- 5,73	14,27	14,21
423	0,2845	0,4849	12,71	8,00	16,21	18,68
424	0,0603	0,7000	5,47	3,15	4,96	7,99

TABLA 6.7

Comprobación mecanismo de la etapa 2 T = 420° C

Exp	n_{TN}	n_{TDN}	$-r_x \cdot 10^4$	$r_{TN} \cdot 10^4$	$r_{TDN} \cdot 10^4$	$r_2 \cdot 10^4$
131	0,2765	0,0500	40,26	-25,45	17,44	15,38
132	0,3815	0,1599	31,46	- 3,33	26,78	26,49
133	0,2685	0,5400	14,93	9,13	18,93	22,29
134	0,1065	0,6468	0	9,06	3,33	8,00
231	0,2765	0,0450	39,55	-18,68	20,26	19,62
232	0,4165	0,1750	28,60	- 1,67	21,13	22,98
233	0,2685	0,5350	15,13	7,45	16,92	20,53
234	0,1367	0,6600	1,48	6,28	1,60	6,41
331	0,3401	0,0748	34,16	-15,13	19,30	18,57
332	0,3575	0,2200	25,41	- 0,47	20,00	21,81
333	0,2215	0,6250	10,56	6,87	10,80	15,39
334	0,0852	0,6753	0	6,73	1,93	6,82
431	0,3485	0,0900	37,02	-13,04	19,79	21,81
432	0,4727	0,2300	30,89	0	20,67	25,70
433	0,2247	0,6050	15,64	5,00	16,50	17,76
434	0,0200	0,7150	0	4,85	0	4,94

TABLA 6.8

Comprobación mecanismo de la etapa 2 T = 420°C

Exp	n_{TN}	n_{TDN}	$-r_x \cdot 10^4$	$r_{TN} \cdot 10^4$	$r_{TDN} \cdot 10^4$	$r_2 \cdot 10^4$
141	0,3305	0,0850	46,63	-20,10	24,40	24,53
142	0,4096	0,2250	29,47	5,05	33,64	33,50
143	0,2241	0,6050	4,89	13,67	14,47	18,58
144	0,0515	0,6767	0	8,07	0,50	7,41
241	0,2750	0,0797	45,86	-17,68	22,93	24,82
242	0,4202	0,2315	30,59	8,06	31,13	34,81
243	0,1845	0,6150	5,17	10,89	9,03	14,82
244	0,0655	0,6899	0	6,72	0,28	6,63
341	0,4010	0,1000	44,26	-10,18	26,45	29,11
342	0,4325	0,2503	30,00	8,00	31,19	34,05
343	0,1625	0,6348	3,54	10,20	8,27	13,46
344	0,0355	0,6620	0	6,70	- 1,68	5,62
441	0,3925	0,1151	43,27	- 9,05	23,95	28,04
442	0,4415	0,3005	29,05	7,87	30,10	33,18
443	0,1428	0,6522	3,74	10,13	5,93	12,52
444	0,0125	0,7050	0	4,16	0	5,60

VII. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

1. Se ha conseguido la producción de tereftalonitrilo por amonioxidación de p-xileno en fase vapor, a temperaturas de $390^{\circ} - 420^{\circ}\text{C}$, en presencia de un catalizador a base de pentóxido de vanadio de la siguiente composición:

10% de pentóxido de vanadio

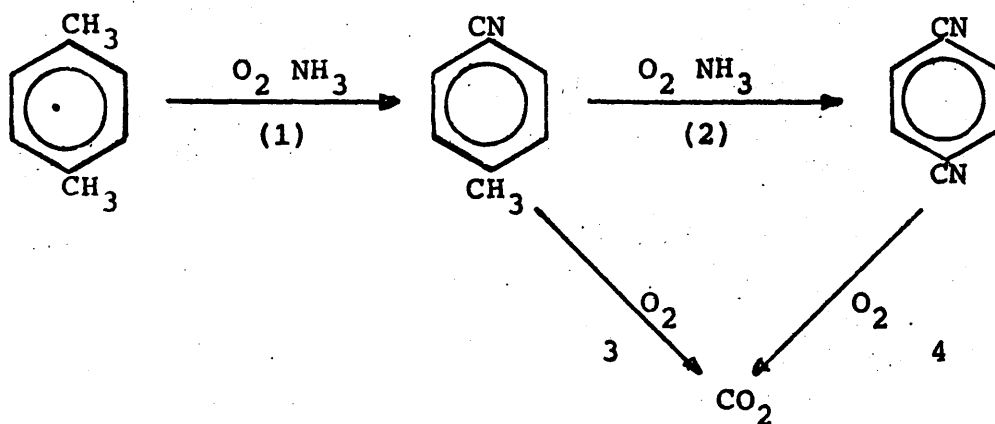
2% de trióxido de molibdeno

1% de molibdato ferroso

Resto de alúmina activada

En las condiciones óptimas ($T = 410^{\circ}\text{C}$, relación molar hidrocarburo:aire:xileno 1:5:80; razón M/A = 542) se han alcanzado rendimientos de 71,5% de tereftalonitrilo, que se obtiene prácticamente puro, pues la conversión de p-xileno es total con dióxido de carbono como único subproducto importante.

2. El proceso puede interpretarse cinéticamente con el siguiente esquema de "reacciones elementales":



Las cuatro aparentemente transcurren entre el compuesto orgánico a oxidar en fase vapor y el catalizador en su forma oxidada, estando controlada la velocidad de todas ellas por la etapa de reacción superficial.

3. Se han podido calcular las constantes de velocidad de las distintas reacciones elementales, que cumplen la ecuación de Arrhenius, habiéndose determinado la energía de activación aparente y el factor preexponencial.

4. Las ecuaciones diferenciales obtenidas para las velocidades netas de aparición y desaparición de productos y reaccionantes:

$$-\frac{dn_x}{d(M/A)} = k_1 n_x$$

$$\frac{dn_{TDN}}{d(M/A)} = k_2 n_{TN} - k_4 n_{TDN}$$

$$\frac{dn_c}{d(M/A)} = k_3 n_{TN} + k_4 n_{TDN}$$

se han integrado simultáneamente por un método de incrementos finitos para todas las temperaturas y relaciones molares investigadas. Comparados los rendimientos del producto deseado (tereftalonitrilo) calculados con los datos experimentales correspondientes se obtuvo en todos los casos una concordancia satisfactoria, con diferencias menores del 10%.

5. Las ecuaciones integradas obtenidas permiten el diseño de reactores catalíticos multitubulares para llevar a cabo industrialmente este proceso, para el que los reactores de lecho fluidizado presentan numerosas ventajas dado el carácter fuertemente exotérmico de las reacciones que se producen.

VIII. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de esta investigación se recomienda

1. Proseguir el estudio económico iniciado para comparar los métodos de preparación de monómeros derivados del ácido tereftálico en fase líquida, actualmente en uso, con la vía indirecta propuesta en esta investigación.

2. Estudiar la variación de la actividad del catalizador durante períodos prolongados de tiempo con miras a la fijación de los períodos de regeneración del mismo para su posible utilización industrial.

3. Estudiar las posibles vías para transformar directamente el tereftalonitrilo en polímeros, o en productos de base para su fabricación.

4. Extender el estudio realizado a la amonioxidación directa de los tres isómeros de p-xileno, para evitar su separación previa.

5. Proseguir el estudio de otros procesos de amonioxidación, tanto para su posible aplicación industrial como para tratar de aclarar el mecanismo por el que transcurren realmente las complejas reacciones que tienen lugar.

IX. APENDICES

9.1. APARATO: DETALLES Y ACCESORIOS

9.1.1. Detalles del aparato

En la figura 9.1. se especifican con detalle las dimensiones del reactor utilizado.

En la figura 9.2. se puede observar la forma y dimensiones de la pieza de unión entre el vaporizador y el reactor. El vaporizador del p-xileno consistía en un frasco burbujeador cuyas dimensiones y características están indicadas en la figura 9.3.

9.1.2. Válvulas

Las válvulas de regulación del caudal son de diseño especial de nuestro laboratorio. Su eje está formado por dos roscas de tal forma que al girar el mismo su avance es la diferencia de paso de rosca $7/10$ y $8/10$ mm, es decir, en cada vuelta su avance es de $1/10$ de mm. De esta forma es posible regular con gran precisión los pequeños caudales que se necesitan.

9.1.3. Dispositivos de medida

9.1.3.1. Diafragmas medidores

Para medir los caudales de amoníaco, aire primario y -aire secundario, que se alimentan al reactor, se utilizaron diafragmas de vidrio intercalados en la conducción. La pérdida de carga que provocan al paso del fluido, se transmite y mide en un manómetro diferencial cuya lectura es Δh_m . Como líquido manométrico no puede utilizarse agua porque el amoníaco se disuelve en ella, por lo que se sustituyó por un aceite de silicona "Rhodorshil 47-V-300" previa-

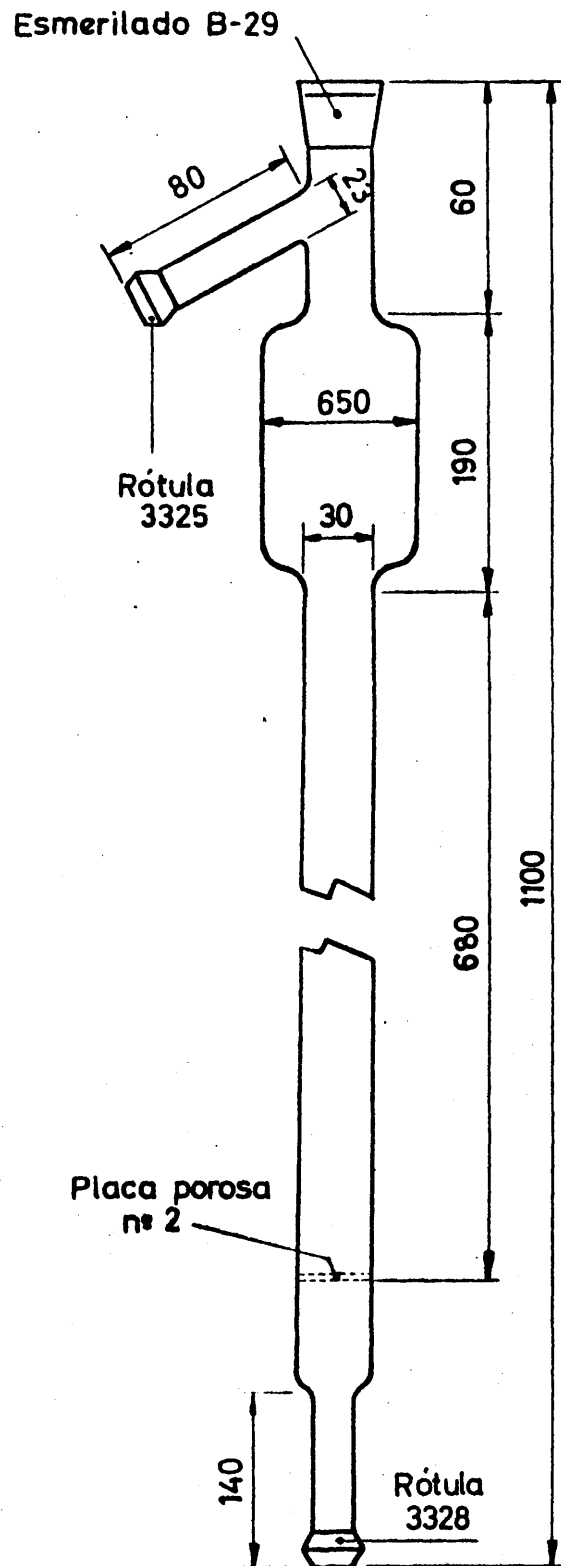


Figura 9.1
ESQUEMA DEL REACTOR

PIEZA DE UNION ENTRE EL
VAPORIZADOR Y EL REACTOR

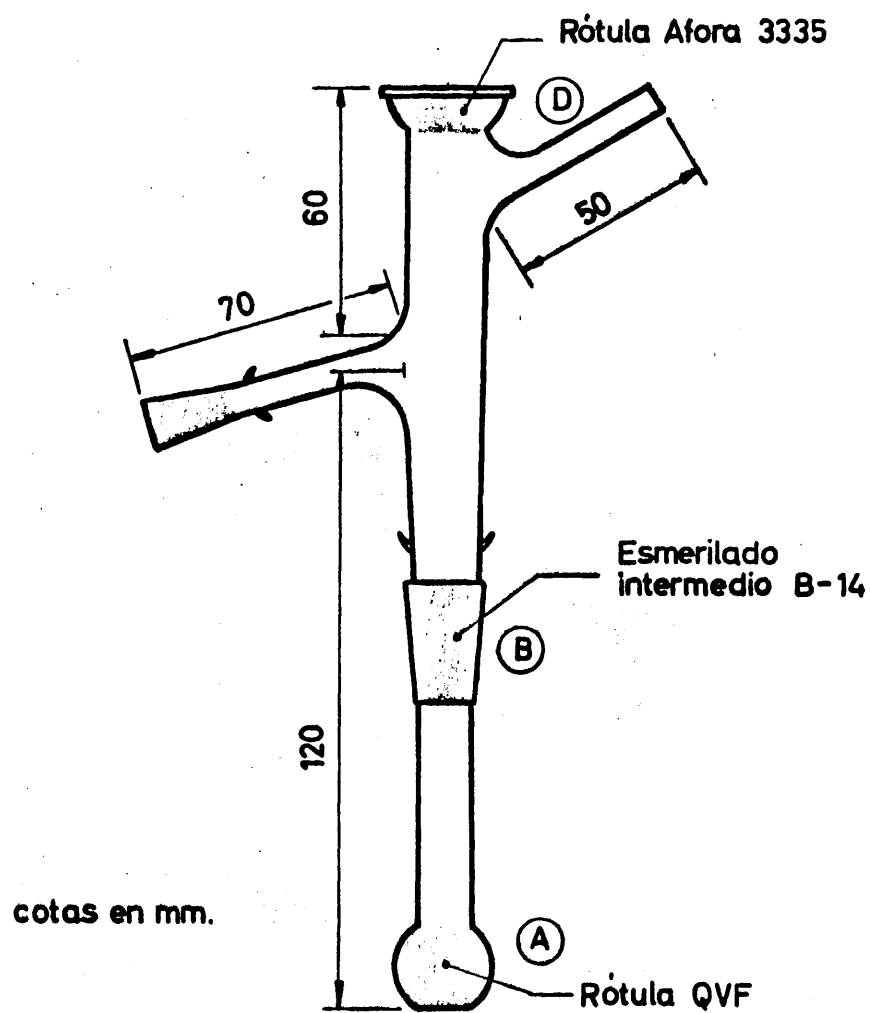


Figura 9.2

VAPORIZADOR DEL P-XILENO

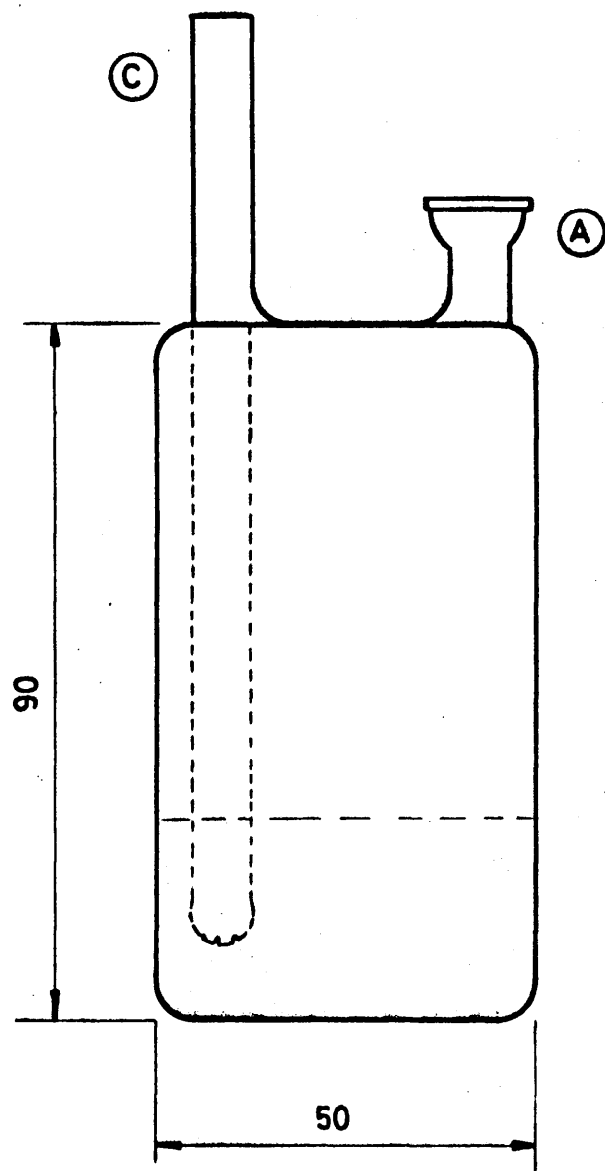


Figura 9.3

mente saturado de amoniaco.

A la salida del diafragma se conecta un tubo manométrico con mercurio, una de cuyas ramas está abierta a la atmósfera, indicándonos la sobrepresión $\Delta P_{p.d.}$ respecto a la presión atmosférica, que sumada a ésta P_a , nos da la presión absoluta del gas en dicho punto. Un termómetro nos indica así mismo su temperatura $t_{p.d.}$.

Para correlacionar los valores del caudal de gas con las correspondientes lecturas manométricas se realiza un calibrado experimental basado en la ecuación de flujo de fluidos a través de diafragmas.

$$m = C S_2 Y_1 \sqrt{\frac{2 \alpha p_2^2 \Delta h}{1 - \beta^4}} \quad (9.1)$$

que para este caso puede reducirse a su forma habitual.

$$\left[Q \sqrt{\frac{PM}{T}} \right]_{p.d.} = K \sqrt{\Delta h_m} \quad (9.2)$$

Tomando logaritmos

$$\log \left[Q \cdot \sqrt{\frac{PM}{T}} \right]_{p.d.} = \log k + \frac{1}{2} \log \Delta h_m \quad (9.3)$$

con lo que al representar $\log \left[Q \cdot \sqrt{\frac{PM}{T}} \right]_{p.d.}$ frente a $\log \Delta h_m$ debe obtenerse una línea recta de pendiente 1/2.

El calibrado del diafragma de amoniaco se ha realizado con aire, midiendo el volumen de éste con un contador de gases húmedo, comprobándose posteriormente con amoníaco, absorbiéndolo sobre una disolución de ácido clorhídrico y determinando la cantidad absorbida por pesada. Ambos métodos fueron coincidentes, indicándose en la tabla 9.1 y en la figura 9.4 los resultados obtenidos con el segundo método

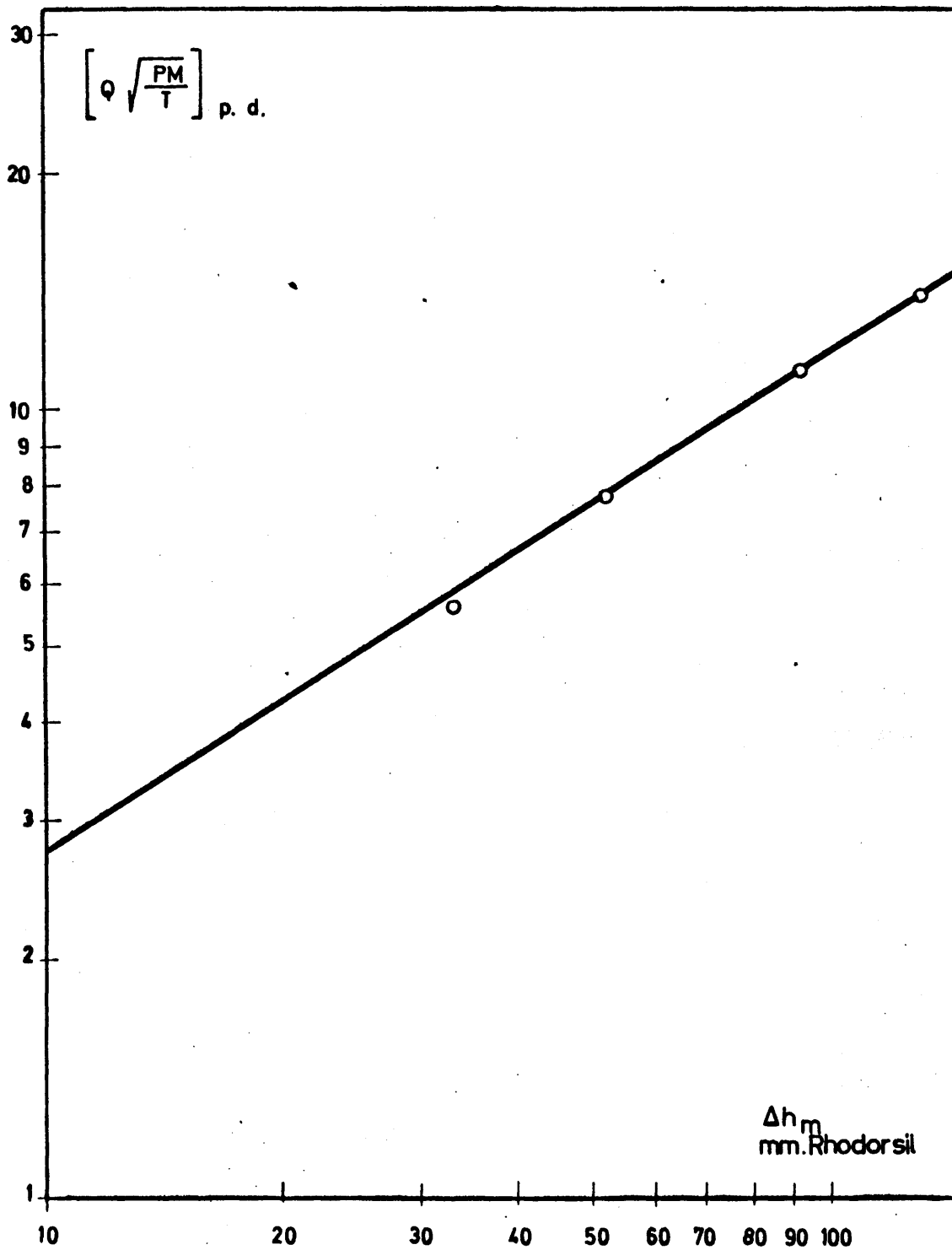


Figura 9.4

CALIBRADO DE DIAFRAGMA DE AMONIACO

Los diafragmas de aire primario y secundario se han calibrado por el primer procedimiento, indicándose los resultados en las tablas 9.2 y 9.3 y en las figuras 9.5 y 9.6, respectivamente.

9.1.3.2. Vaporizador de p-xileno

Los factores que regulan la alimentación de p-xileno son:

- a) Temperatura del vaporizador
- b) Altura de p-xileno en el vaporizador sobre el nivel del burbujeador.
- c) Caudal de aire secundario.

En todos los experimentos se mantiene constante la temperatura del vaporizador (temperatura de ebullición del agua destilada a la presión ambiente). Por otra parte, dada la pequeña cantidad de p-xileno alimentado y la sección transversal del vaporizador, relativamente grande, el descenso en la altura de líquido en el mismo durante un experimento fue siempre despreciable; por tanto el único factor que prácticamente controla la alimentación de p-xileno es el caudal de aire secundario. En condiciones ideales el caudal molar de p-xileno está relacionado con el caudal volumétrico de aire por la ecuación de los gases perfectos:

$$P_v \cdot Q = n' R T$$

en donde:

P_v = presión vapor del xileno a 100°C

Q = caudal volumétrico de aire primario

n' = caudal molar del p-xileno

T = temperatura del vapor en °K

Sin embargo, en la práctica el comportamiento del vaporizador puede desviarse de la ecuación anterior por diversas causas, tales como no alcanzarse la saturación durante

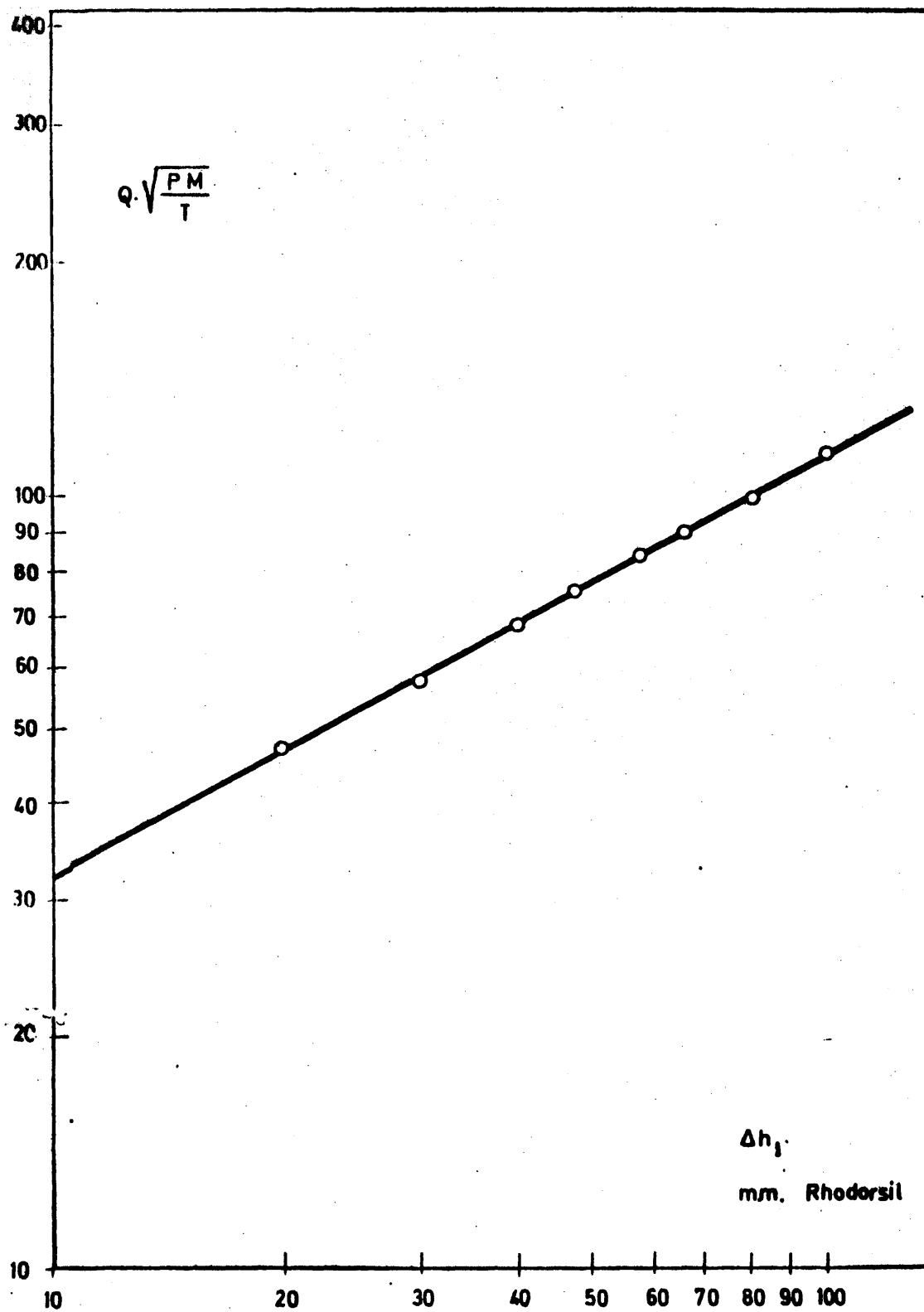


Figura 9.5

CALIBRADO DEL DIAFRAGMA DE AIRE PRIMARIO

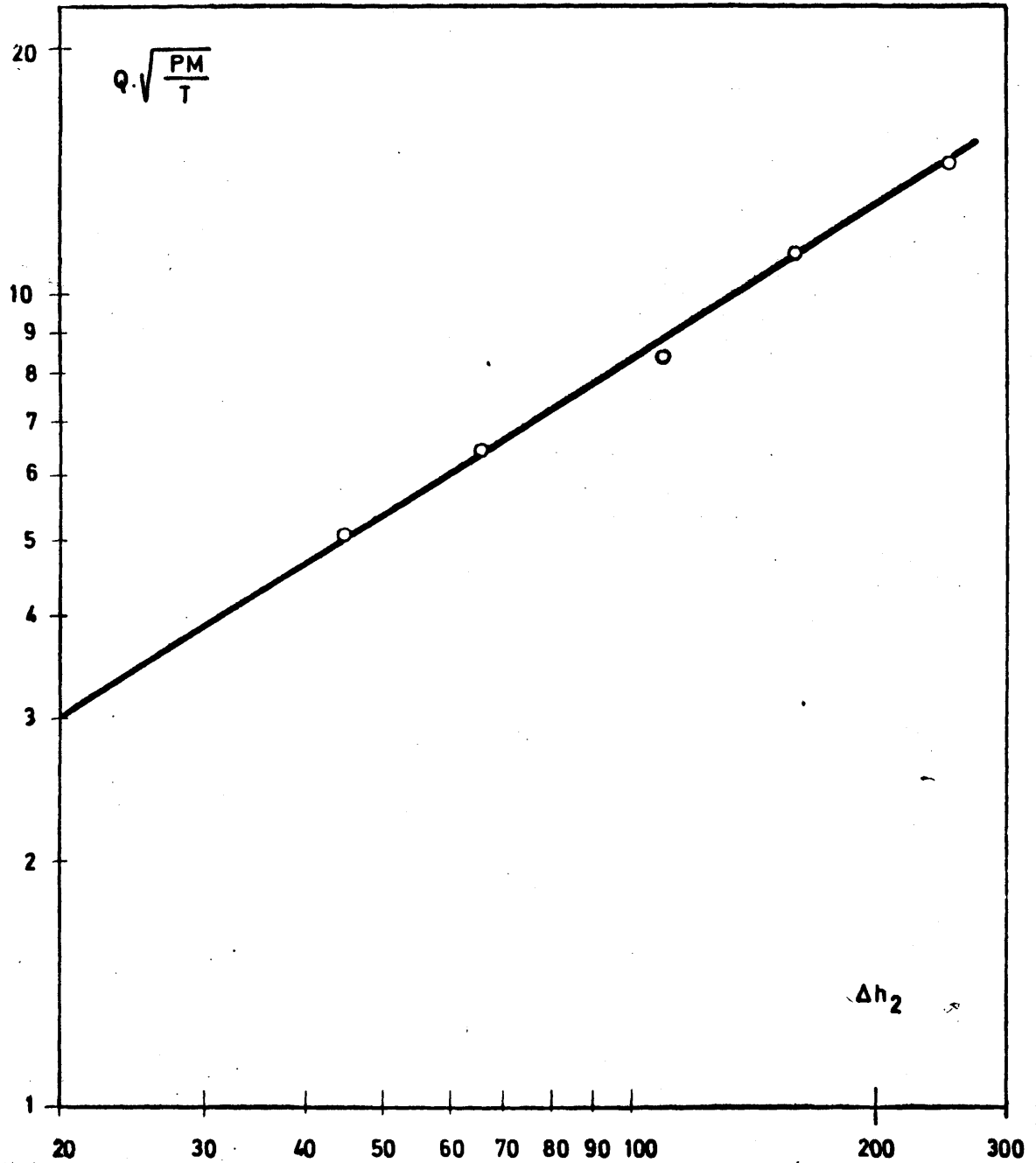


Figura 9.6

CALIBRADO DEL DIAFRAGMA DE AIRE SECUNDARIO

el paso del aire por el mismo. Con objeto de poder realizar el planteamiento de los distintos experimentos se procedió a un calibrado experimental del vaporizador en función del caudal de aire secundario, o mejor en función de $Q\sqrt{\frac{PM}{T}}$ para el mismo que está relacionado con Δh_2 a través del calibrado del diafragma de aire secundario. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 9.4 y se han representado gráficamente en la figura 9.7.

9.2. DETALLES DEL PROCEDIMIENTO

9.2.1. Preparación de catalizadores

Se han preparado dos catalizadores que se representan con la letra A y un número que indica el orden en que se han ensayado.

9.2.1.1. Catalizador A-1

Composición: 10% de pentóxido de vanadio
2% de trióxido de molibdeno
1% de molibdato ferroso
1,5% de pentóxido de fósforo
85,5% de alumina activada por lavado ácido.

Preparación: Con 72,4 gr de metavanadato amónico, 14,2 gr de molibdato amónico y 5,8 gr de molibdato ferroso (preparado in situ a partir de 5,85 gr de molibdato amónico y 3,95 gr de sulfato ferroso), todos ellos de pureza analítica se preparan tres disoluciones acuosas, de tal modo que la cantidad total de líquido oscile entre 150 y 200 c.c.; se mezclan las tres disoluciones agitando continuamente.

Se añaden 50 c.c. de amoniaco concentrado y 11,6 gr de ácido ortofosfórico previamente neutralizado frente a fenolftaleína con amoniaco. Esta suspensión se homogeniza agitándola 15 minutos en un rotavapor a la vez que se calienta suavemente en un baño de agua.

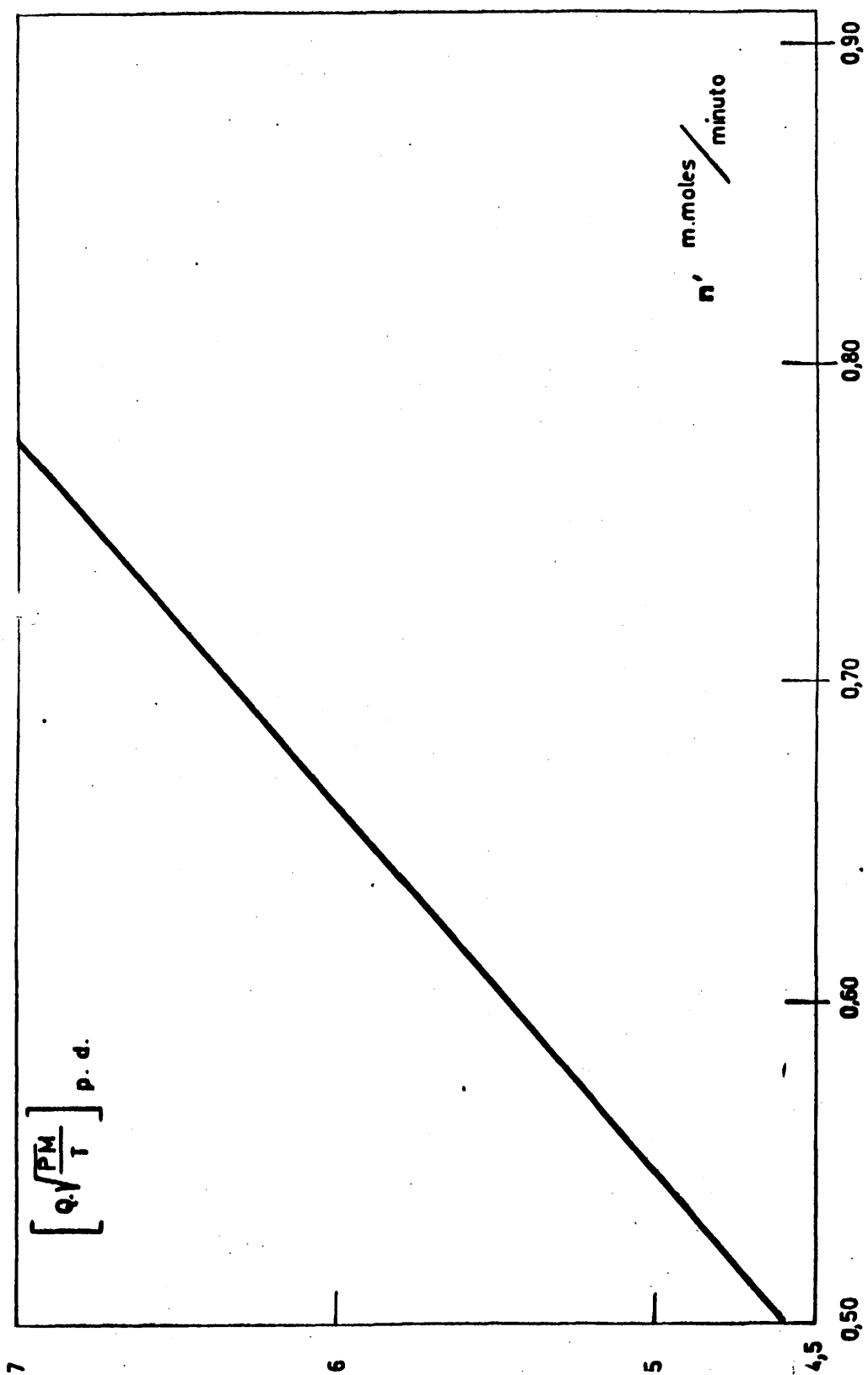


Figura 9.7

CALIBRADO DEL VAPORIZADOR DE P-XILENO

A continuación se añaden los 500 gr de soporte, alúmina activada por lavado ácido según se indica más adelante; se cierra el sistema y se hace vacío comenzando la evaporación. Debe evitarse una ebullición tumultuosa, con bruscos desprendimientos de gases controlando cuidadosamente el vacío en el rotavapor.

Cuando queda una masa húmeda, que ya se adhiere a las paredes, se extrae y se calienta en una cápsula de fondo plano en una estufa a 110°C durante tres horas. El producto obtenido se tritura y se tamiza.

Activación: Se realiza en el reactor a 350°C durante 4 horas en corriente de oxígeno, adquiriendo el catalizador un color verde oscuro.

9.2.1.2. Catalizador A-2

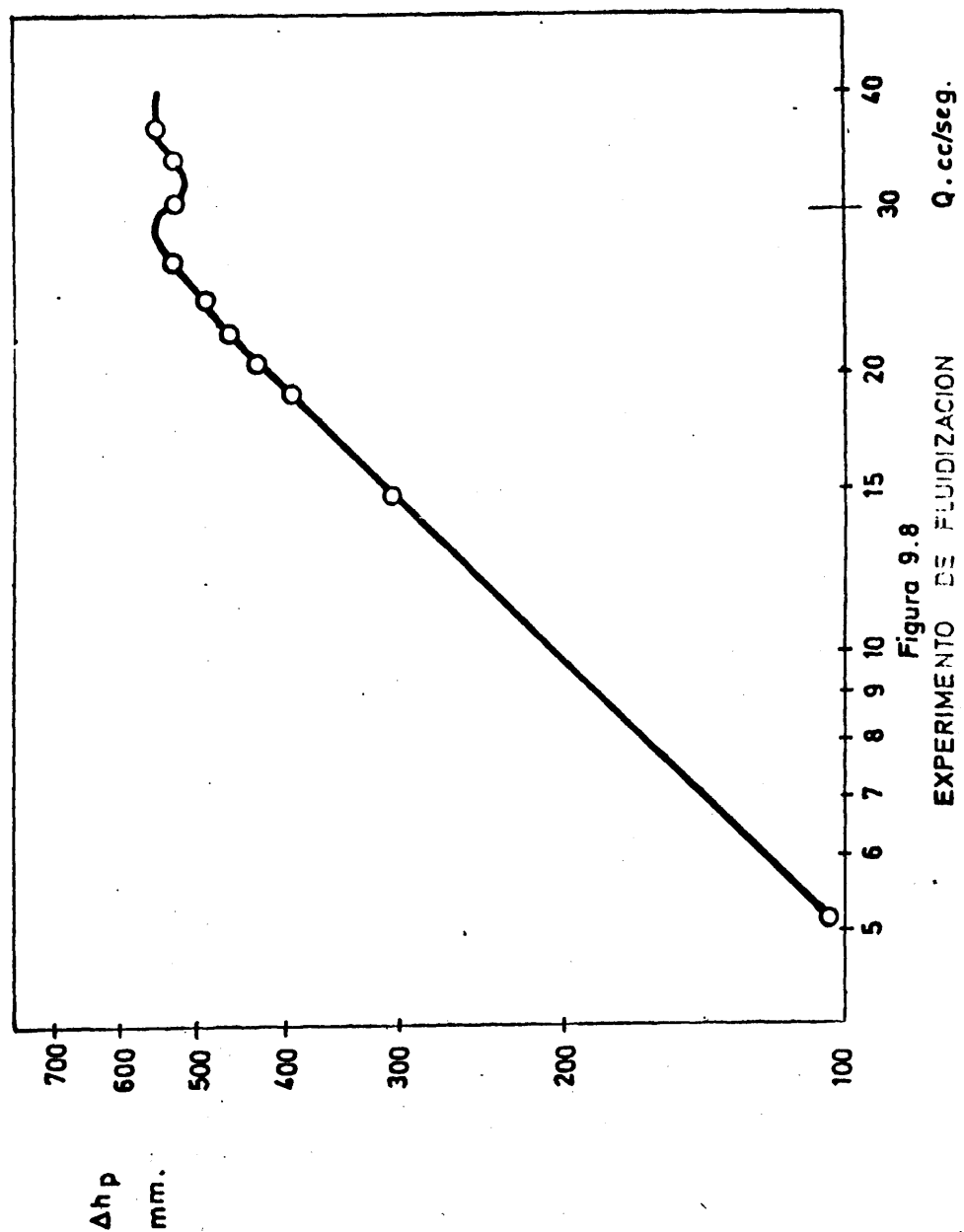
Es similar al catalizador A-1, excepto que no contiene pentóxido de fósforo.

9.2.1.3. Activación de la alúmina

Se realiza por ebullición con ácido clorhídrico concentrado durante dos horas lavándose a continuación con agua y repitiéndose la operación hasta que las aguas de lavado dan reacción negativa de hierro. Una vez que esto sucede se lava repetidas veces con agua destilada hasta pH neutro y ausencia de cloruro en las aguas de lavado.

9.2.2. Condiciones de fluidización

Se han realizado experimentos de fluidización con los catalizadores A-1 y A-2, con objeto de determinar el caudal mínimo de fluidización en función de las condiciones de reacción y del diámetro de tubo empleado. Los resultados para ambos han sido coincidentes y en la tabla 9.6 se reseñan los mismos cuya representación gráfica se presenta en la figura 9.8.



La ecuación empírica propuesta por Leva (56)

$$Q_{mf} = 0,478 \frac{D_t^2 D_p^{1,82} \rho_s^{0,94}}{n^{0,88} \rho_f^{0,06}}$$

en donde:

D_t = diámetro del tubo en cm

D_p = diámetro de partícula en mm

ρ_f y ρ_s = densidades del fluido y del sólido en gr/cc

n = viscosidad del fluido en c.p.

Q_{mf} = caudal mínimo de fluidización en c.c/seg

se ajustó satisfactoriamente a las determinaciones experimentales y por ello fue empleada para determinar el caudal mínimo de fluidización en las condiciones de reacción de cada experimento.

9.2.3. Métodos de análisis

De los productos de reacción se analizan el xileno no reaccionado, tereftalonitrilo, tolunitrilo, dióxido de carbono y cianuro de hidrógeno. El xileno, tereftalonitrilo y tolunitrilo se recogen en acetona, aforándose los productos de reacción a 500 c.c. Los otros dos se recogen en solución de NaOH 2N aforándose a 500 c.c.

9.2.3.1. Análisis de xileno no reaccionado

Se realizó en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Fraktometer F6 utilizando una columna de aceite de fenilsilicona al 15% como fase estacionaria sobre un soporte de Celite. Para la determinación cuantitativa se añade tereftalato de dimetilo como patrón interno.

Las condiciones de operación utilizadas fueron:

Detector de ionización de llama (FID).

Temperatura columna = 200°C

Gas portador N₂

Caudal total de gas portador a través de la columna:
50 c.c/min

Caudal de gas en el detector: 10 c.c/min

Temperatura accesos: 250°C

Temperatura bloque de inyección: 300°C

Xileno y disolvente salen muy próximos, razón por la que no puede disminuirse el elevado tiempo de retención de los restantes productos sin solapar excesivamente los picos de los dos primeros.

2.2.3.2. Análisis de tereftalonitrilo y tolunitrilo

Se realizaron ambos conjuntamente por cromatografía de gases de la fase orgánica, utilizando una columna que tiene como fase estacionaria suscinato de etilenglicol al 2,5% sobre Cromosorb G AW-DMCS como soporte. El patrón interno utilizado es terftalato de dimetilo.

Las condiciones de operación son:

Detector FID

Temperatura en la columna 190°C

Gas portador N₂

Caudal de gas portador en la columna 40 cc/min

Caudal de N₂ por el detector 10 cc/min

Temperatura bloque inyección 300°C

Temperatura de acceso 250°C

Los tiempos de retención son:

Tolunitrilo 1' 50"

Tereftalato de dimetilo 8' 30"

Tereftalonitrilo 11'

En la figura 9.9. se representa un cromatograma típico.

En las figuras 9.10 y 9.11 se representan las curvas de calibrado para una serie de experimentos. Debe resaltar se que en lugar de tener una curva de calibrado única para todos los análisis cada muestra se analizaba simultáneamente con tres patrones de composición muy similar con lo que se disminuía considerablemente el error de la determinación.

9.2.3.3. Análisis de CO₂

El dióxido de carbono se analiza por volumetría ácido-base . 20 cc de la disolución acuosa se neutralizan con ClH 0,1 N hasta las proximidades del punto de viraje frente a fenolftaleína, completándose hasta éste con disolución de ClH 0,1 N. A continuación se valora con esta disolución hasta viraje frente a naranja de metilo. El volumen gastado en esta última operación da el dióxido de carbono presente después de efectuadas las correcciones por dilución y estequiometría de la descarboxilación de los compuestos aromáticos presentes.

9.2.3.4. Análisis de HCN

No se determinó cuantitativamente. Únicamente se detectó su presencia por cromatografía de gases.

Se comprobó también su existencia en la disolución alcalina de NaOH, utilizada para recoger el CO₂.

9.2.4. Cálculo de un experimento

Como ejemplo se expone a continuación el planteamiento inicial y los cálculos del experimento 433.

9.2.4.1. Condiciones previstas

T° reacción = 410° Presión mm Hg = 800 mm

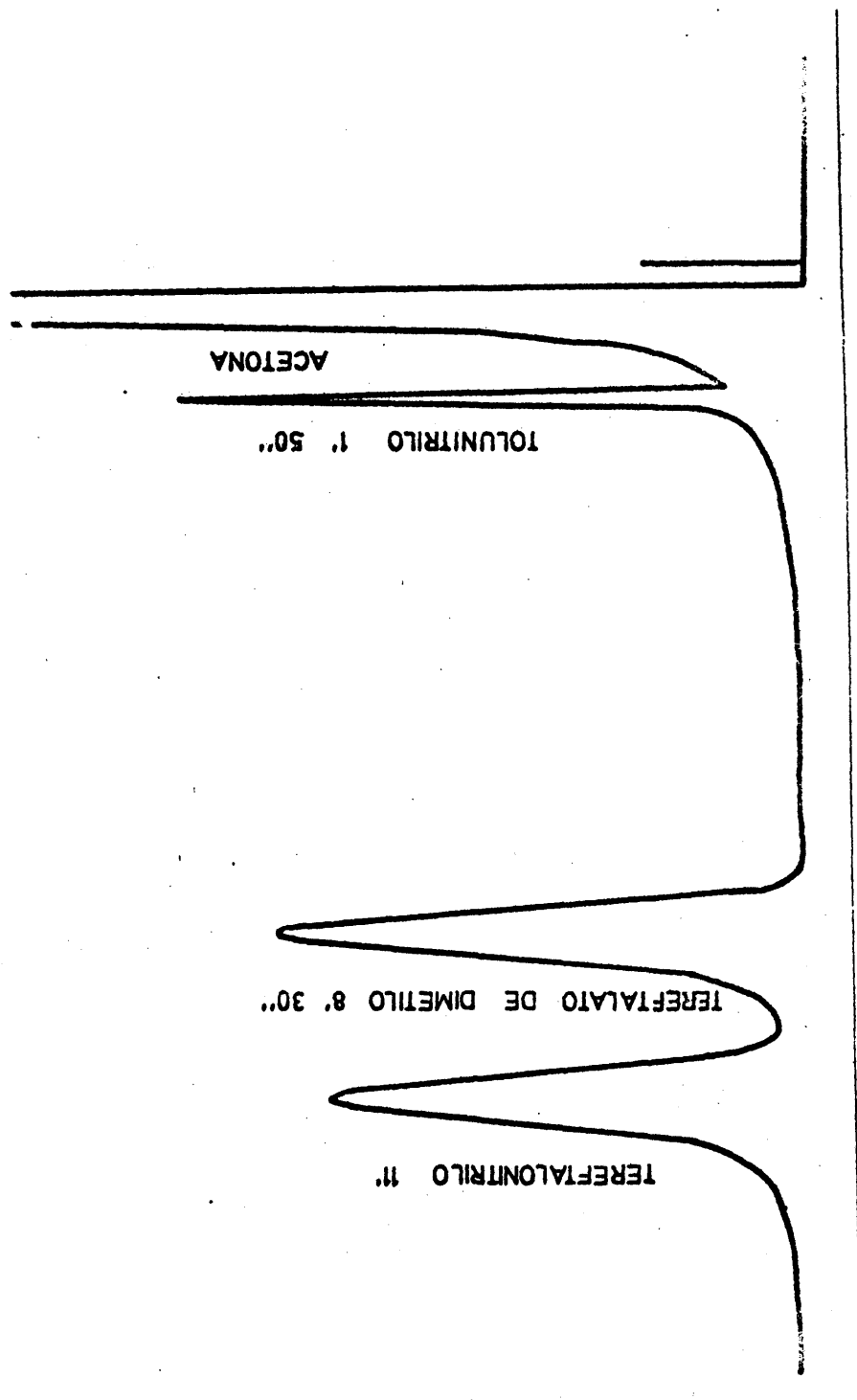


Figura 9.9

CROMATOGRAMA DEL ANALISIS DEL TEREFTALONITRILLO Y TOLUNITRILLO

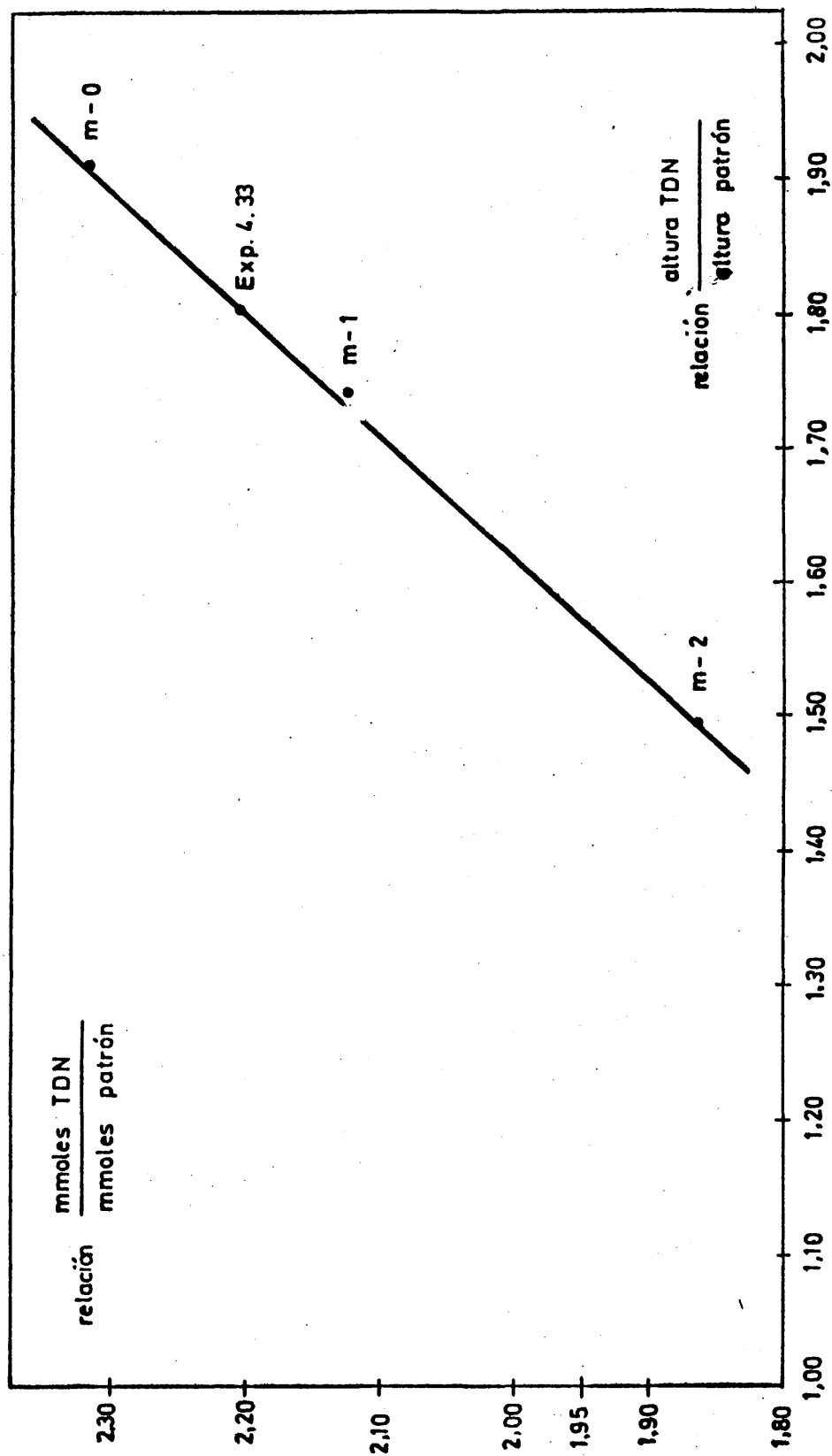


Figura 9.10
CALIBRADO DEL CROMATOGRAMA PARA TEREFTALONITRILLO

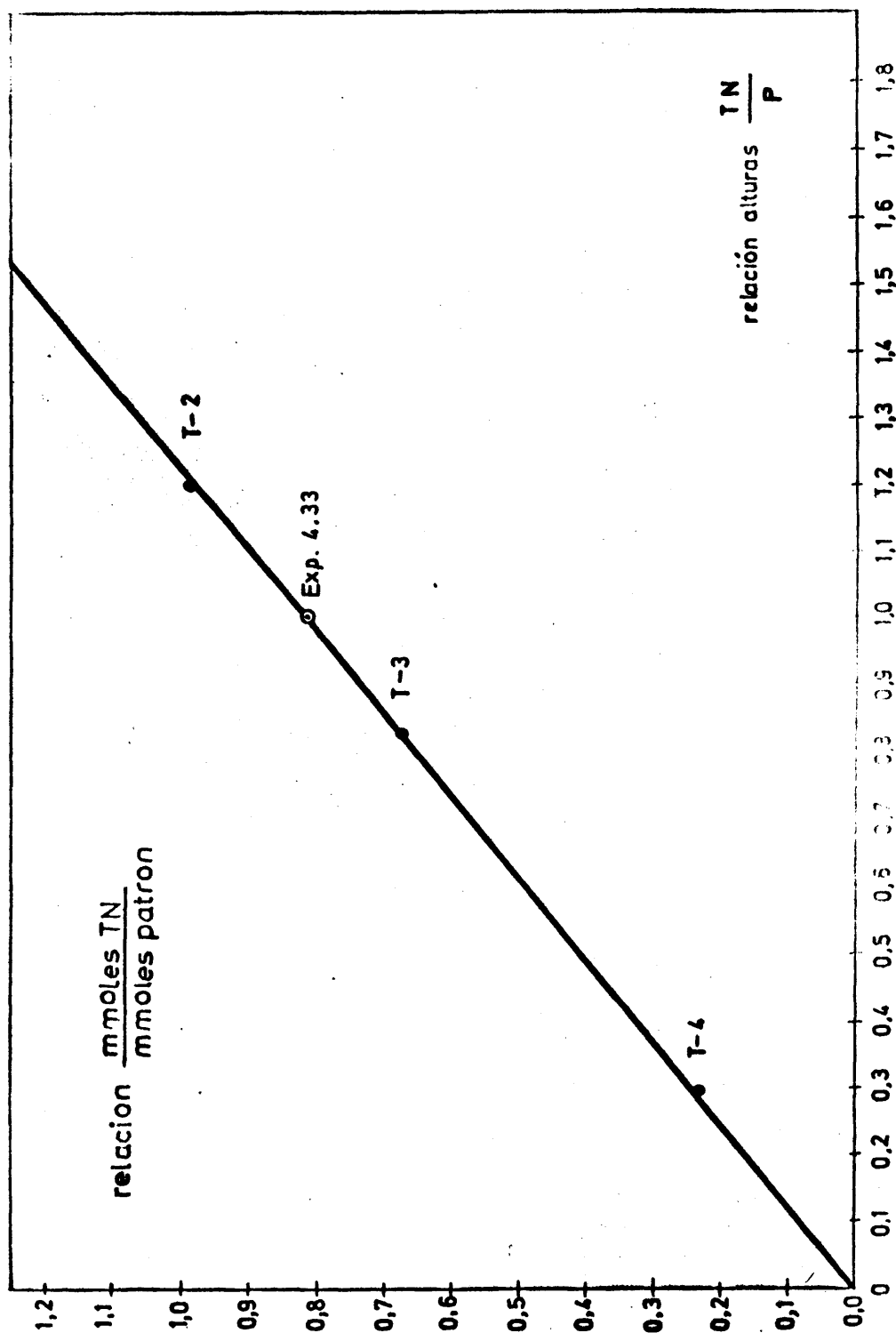


Figura 9.11

CALIBRADO DEL CROMATOGRAFO PARA TOLUNITILO

Temperatura en el laboratorio 24°C

Mmoles totales a introducir al reactor = 50 mmoles/min

Relación molar aire/xileno = 80

Relación molar amoníaco/xileno = 5

De estas tres cantidades se obtienen:

$$\text{P-xileno a alimentar} = \frac{50}{86} = 0,58 \cdot \frac{\text{mmoles}}{\text{min.}}$$

$$\text{Aire a alimentar} = \frac{80 \cdot 50}{86} = 46,51 \frac{\text{mmoles}}{\text{min}}$$

$$\text{Amoníaco a alimentar} = \frac{5 \cdot 50}{86} = 2,90 \frac{\text{mmoles}}{\text{min}}$$

Cálculo de Δh_2

En la figura 9.7. se deduce que para 0,58 mmoles/min de p-xileno, vaporizado se requiere para el aire secundario un valor $Q\sqrt{\frac{PM}{T}} = 5,3$. Con este valor en la fig. p.d.

9.6. de calibrado del diafragma de aire secundario se deduce que la diferencia de alturas manométricas Δh_2 debe ser 49 mm de líquido.

Cálculo del caudal molar de aire secundario

$$Q\sqrt{\frac{PM}{T}} = 5,3 \frac{\text{cc}}{\text{seg}} \frac{\text{mm Hg}}{^\circ\text{K}}$$

$$\text{Como } Q\sqrt{\frac{PM}{T}} = n_2 R \cdot \sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}}$$

$$n_2 = Q \cdot \sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot \frac{1}{R\sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}}} \quad (\text{Temperatura del aire} = 24^\circ\text{C},$$

Presión 800 mm)

$$n_2 = (5,3) \cdot \frac{1}{(760)(0,082)\sqrt{(28,95)}\sqrt{(297/800)}} =$$

$n_2 = 25,97 \times 10^{-3}$ mmoles/seg \leftrightarrow 1,56 mmoles/minuto de aire.

Cálculo de Δh_1

Mmoles/minuto de aire total a introducir = 46,51

Mmoles/minuto introducidos de aire:sec. = 1,56

Mmoles/minuto a introducir en aire prim. = 44,95 \leftrightarrow
0,75 mmoles/seg.

Temperatura en el diafragma = 24°C. Presión 800 mm

$$(R\sqrt{M} \sqrt{\frac{T}{P}})_{\text{aire}} = 204,28$$

$$n R\sqrt{M} \sqrt{\frac{T}{P}} = Q\sqrt{\frac{PM}{T}} = 153,04$$

Con este valor en la gráfica de calibrado del diafragma de aire primario (fig. 9.5) resulta un valor Δh_1 de 155 mm de líquido.

Cálculo de Δh_m

Mmoles/minuto de NH_3 a introducir = 2,90 \leftrightarrow 2,90/60 =
= 4,83 $\cdot 10^{-2}$ mmoles/seg.

Temperatura en el diafragma = 24° C Presión postdiafragma 800 mm.

$$\text{En estas condiciones } (R\sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}})_{\text{NH}_3} = 156,82$$

$$\text{y } n R\sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}} = Q\sqrt{\frac{PM}{T}} = 0,0483 \cdot 156,82 = 7,58$$

En la figura 9.4 se obtiene un valor para $\Delta h_m = 51$ mm de líquido.

Resultados del experimento

Caudal de alimentación de p-xileno.

Pesada final del vaporizador 106,325 gr

Pesada inicial " " $\frac{108,114}{1,789 \text{ gr}}$

$$\text{Mmoles totales introducidos} = \frac{1789}{106,10} = 16,85$$

Duración del experimento = 30 minutos

$$\text{Mmoles/minuto introducidos} = \frac{16,85}{30} = 0,561$$

$$M/A = \frac{200}{0,56} = 356,50 \cdot \frac{\text{gr} - \text{minuto}}{\text{mmoles xileno}}$$

Rendimiento de tereftalonitrilo

En la figura 9.10 se ha representado la curva de calibrado para el análisis cromatográfico de TDN.

A 100 c.c. de muestra se añadieron 0,9255 mmoles de patrón.

Como promedio, de los tres análisis realizados de la misma se obtuvo un valor

$$\frac{\text{Altura} - \text{TDN}}{\text{Altura patrón}} = 1,805$$

De la gráfica se obtiene

$$\frac{\text{mmoles TDN}}{\text{mmoles patrón}} = 2,205$$

Por tanto:

$$\text{mmoles TDN/100 cc} = (0,9255)(2,205) = 2,040$$

$$\text{mmoles TDN/500 cc (total)} = (2,040)(5) = 10,20 \text{ mmoles}$$

Rendimiento en TDN

$$n_{\text{TDN}} = \frac{\text{mmoles TDN}}{\text{mmoles xileno alimentado}} = \frac{10,20}{16,85} = 0,605$$

Rendimiento de tolunitrilo

En la figura 9.11 se ha representado la curva de calibrado para el análisis cromatográfico de TN.

Como promedio de los tres análisis realizados de la muestra se obtuvo un valor

$$\frac{\text{Altura TN}}{\text{Altura patrón}} = 1,002$$

De la gráfica se obtiene

$$\frac{\text{Mmoles TN}}{\text{Mmoles patrón}} = 0,817$$

Por tanto

$$\text{Mmoles TN/100 cc} = (0,9255)(0,817) = 0,756$$

$$\text{Mmoles TN/500 cc (total)} = (0,756)(5) = 3,78$$

Rendimiento en TN

$$n_{\text{TN}} = \frac{3,78}{16,85} = 0,225$$

Rendimiento de p-xileno no reaccionado

Operando de forma paralela a los otros dos compuestos se obtuvo:

$$\text{Mmoles de p-xileno no reaccionado/500 cc} = 0,34$$

Rendimiento en p-xileno no transformado =

$$\frac{0,8841}{16,85} = 0,0501$$

Rendimiento en CO₂

Volumen del aforo = 500 cc.

Volumen de la muestra valorada = 20 cc

TABLA 9.1.

Comprobación del calibrado del diafragma de amoniaco realizado por pesada

Gas empleado: amoniaco (P.M. 17,03). Líquido manométrico: Rhodosil

Presión atmosférica = 707,2 mm

$$R = 62,35 \cdot \frac{\text{mm Hg. C.C.}}{\text{mmol/gr } ^\circ\text{K}} \quad Q\sqrt{\frac{PM}{T}} = \frac{n}{\theta} \cdot R \cdot \sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}} \quad (R\sqrt{M})_{NH_3} = 257,50$$

Exp.	Δh_m mm Rh	P mm Hg	T °K	θ seg.	m gr. NH_3	n mmol NH_3	$\frac{n}{\theta}$ mmol/seg.	$\frac{n}{\theta} \cdot R\sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}} = Q\sqrt{\frac{PM}{T}}$
1	64	707,5	297	1800	1,6820	98,94	$5,49 \cdot 10^{-2}$	9,16
2	42	"	"	1800	1,2993	46,45	$4,24 \cdot 10^{-2}$	7,08
3	27	"	"	1500	0,7898	46,45	$3,09 \cdot 10^{-2}$	5,16
4	100	"	"	1000	1,0948	64,40	$6,44 \cdot 10^{-2}$	10,75
5	150	"	"	1000	1,5283	89,90	$8,99 \cdot 10^{-2}$	15,00

TABLA 9.2

Calibrado del diafragma del aire primario

Gas de calibrado aire (P.M. 28,96). Líquido manométrico Rhodosil

Presión atmosférica = 712,8 mm

Exp N°	Δh , mm.Rh	T °K	P p.d. mm Hg	V c.c.	θ seg.	Q c.c./seg.	$\left[\frac{P_M}{T}\right]_{pd}$	$\left[\sqrt{\frac{P_M}{T}}\right]_{pd}$	$\left[Q \cdot \sqrt{\frac{P_M}{T}}\right]_{pd}$
1	66	297	713	1000	93,4	10,70	69,26	8,32	89,02
2	58	"	"	"	100	10,0	"	"	83,20
3	48	"	"	"	110,8	9,02	"	"	75,04
4	40	"	"	"	123,2	8,12	"	"	67,55
5	30	"	"	"	145,4	6,88	"	"	57,24
6	81	"	"	"	84,8	11,80	"	"	98,17
7	100	"	"	"	74,29	13,46	"	"	112,00
8	20	"	"	"	177	5,65	"	"	47

TABLA 9.3.

Calibrado del diafragma de aire secundario

Gas de calibrado:aire (P.M. 28,96). Líquido manométrico Rhodosil

Presión atmosférica = 707,5 mm

Exp Nº	Δh_2 mm.Rh	T °K	P p.d mm Hg	V c.c.	θ seg.	$Q_{p.d}$ c.c./seg	$\left[\frac{PM}{T} \right]_{pd}$	$\left[\sqrt{\frac{PM}{T}} \right]_{pd}$	$\left[Q \cdot \sqrt{\frac{PM}{T}} \right]_{pd}$
1	45	298	707,5	50	82	0,6097	68,52	8,28	5,05
2	66	"	"	"	64,2	0,7788	"	"	6,45
3	109	"	"	"	49,4	1,0124	"	"	8,38
4	158	"	"	"	37,2	1,3440	"	"	11,13
5	245	"	"	"	28,8	1,7361	"	"	14,37
6	398	"	"	"	21,6	2,3148	"	"	19,17
7	20	"	707	"	138,0	0,3623	"	"	3
8	30	"	707	"	107,5	0,4650	"	"	3,85

TABLA 9.4.

Calibrado del vaporizador de p-xileno

Agente de calefacción: agua destilada a ebullición a presión ambiente

Presión en el vaporizador: 800 mm de Hg

Altura inicial del p-xileno en el vaporizador : 30 mm

Δh_{m2} mm Rhodoshil	$Q \sqrt{\frac{PM}{T}}$ p.d.	Δm gramos	Δn molimoles	θ minutos	n' milimoles/minuto
40	4,7	1,6338	15,39	30	0,513
45	5	1,7516	16,50	30	0,550
50	5,3	1,8408	17,34	30	0,578
55	5,7	1,9873	18,72	30	0,624
60	6	2,1115	19,89	30	0,663
65	6,35	2,2262	20,97	30	0,699
70	6,6	2,3249	21,90	30	0,730
75	6,95	2,4268	22,86	30	0,762
80	7,30	2,5797	24,30	30	0,810

TABLA 9.5.

Experimento de fluidización

Q c,c/seg	Δh_i Rhodosil
5,18	103
14,70	303
19,05	393
20,42	422
22,30	459
24	484
26,5	521
31,2	523
34,2	523
37	548

TABLA 9.6.

Tabla complementaria para el cálculo de los diafragmas

De la ec. del gas perfecto se deduce $Q\sqrt{\frac{PM}{T}} = n R \sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}}$

$R = 62,35$ (P) post. diafragma = 800 mm Hg

$(R\sqrt{M})_{\text{aire}} = 335,44$ $(R\sqrt{M})_{\text{NH}_3} = 257,50$

$T^{\circ} \text{ lab.}$ $^{\circ} \text{C}$	$\sqrt{\frac{T}{P}} \frac{^{\circ} \text{K}}{\text{mmHg}}$	$\left[R\sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}} \right]_{\text{aire}}$	$\left[R\sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}} \right]_{\text{NH}_3}$	$\frac{1}{\left[R\sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}} \right]_{\text{aire}}}$	$\frac{1}{\left[R\sqrt{M} \cdot \sqrt{\frac{T}{P}} \right]_{\text{NH}_3}}$
20	0,605	202,94	155,79	$4,93 \cdot 10^{-3}$	$6,42 \cdot 10^{-3}$
22	0,607	203,61	156,30	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$6,40 \cdot 10^{-3}$
24	0,609	204,28	156,82	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$6,38 \cdot 10^{-3}$
26	0,611	204,95	157,33	$4,88 \cdot 10^{-3}$	$6,36 \cdot 10^{-3}$
28	0,613	205,62	157,85	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-3}$

Normalidad del ClH = 0,1N factor = 1,13.

Por valoración frente a tres muestras se han obtenido los siguientes volúmenes de ácido equivalente a CO₂.

$$V_1 = 6,20 \text{ cc} \quad V_2 = 6,20 \text{ cc} \quad V_3 = 6,25 \text{ cc}$$

$$\text{Volumen medio consumido} = \frac{6,20 + 6,20 + 6,25}{3} \approx 6,20$$

Milimoles totales de CO₂ en el aforo =

$$= 6,20 \cdot 0,1 \cdot 1,13 \cdot \frac{500}{20} = 17,55 \text{ mmoles}$$

Milimoles de p-xileno equivalente =

$$= \frac{\text{mmoles de CO}_2}{8} = 2,194$$

$$\text{Rendimiento en CO}_2 = \frac{2,194}{16,85} = 0,1302$$

9.3. INTEGRACION SIMULTANEA POR DIFERENCIAS FINITAS DE LAS ECUACIONES DE APARICION DE CO₂ Y TEREFTALONITRILO.

Las ecuaciones a integrar son:

$$\frac{dn_c}{d(M/A)} = k_3 n_{TN} + k_4 n_{TDN}$$

$$\frac{dn_{TDN}}{d(M/A)} = k_2 n_{TN} - k_4 n_{TDN}$$

Como ya se ha indicado, se hará:

$$dn_c = \Delta n_c$$

$$dn_{TDN} = \Delta n_{TDN}$$

$$d(M/A) = \Delta(M/A)$$

$$\bar{n}_c = n_c + \frac{\Delta n_c}{2}$$

$$\bar{n}_{TDN} = n'_{TDN} + \frac{\Delta n_{TDN}}{2}$$

y teniendo en cuenta que

$$n_x + n_{TN} + n_{TDN} + n_c = 1$$

las ecuaciones se transforman en:

$$\Delta n_c = \left[k_3 \left\{ 1 - \left(n'_c + \frac{\Delta n_c}{2} \right) - \left(n'_{TDN} + \frac{\Delta n_{TDN}}{2} \right) - n_x \right\} + k_4 \left(n'_{TDN} + \frac{\Delta n_{TDN}}{2} \right) \right] \Delta (M/A)$$

$$\Delta n_{TDN} = \left[k_2 \cdot \left\{ \left(1 - \left(n'_c + \frac{\Delta n_c}{2} \right) - \left(n'_{TDN} + \frac{\Delta n_{TDN}}{2} \right) - n_x \right\} - k_4 \left(n'_{TDN} + \frac{\Delta n_{TDN}}{2} \right) \right] \Delta (M/A)$$

donde n_x será el valor obtenido en la integración correspondiente de la ec. de p-xileno para dicho punto inicial del intervalo. (Ec. 6.16).

Despejando Δn_c y Δn_{TDN}

$$\Delta n_{TDN} = \frac{k_2 \left[1 - n'_c - \frac{A}{2} - n_{TDN} - n_x \right] - k_4 n'_{TDN}}{\frac{1}{\Delta (M/A)} + \frac{k_2 B}{2} + \frac{k_2}{2} + \frac{k_4}{2}}$$

$$\Delta n_c = \frac{Z + \frac{k_4 - k_3}{2} \Delta n_{TDN}}{\frac{1}{\Delta (M/A)} + \frac{k_3}{2}}$$

siendo

$$Z = k_3 - k_3 n'_c + (k_4 - k_3) n'_{TDN} - k_3 n_x$$

$$A = \frac{Z}{\frac{1}{\Delta(M/A)} + \frac{k_3}{2}}$$

$$B = \frac{(k_4 - k_3)/2}{\frac{1}{\Delta(M/A)} + \frac{k_3}{2}}$$

Calculados Δn_{TDN} y Δn_c se obtienen los valores de n_{TDN} y n_c al final del intervalo de M/A analizado.

$$n_{\text{TDN}} = n'_{\text{TDN}} + \Delta n_{\text{TDN}}$$

$$n_c = n'_c + \Delta n_c$$

En la tabla 9.7 se tabula el programa de cálculo seguido para la integración.

TABLA 9.7

PROGRAMA PARA LA INTEGRACION SIMULTANEA DE LAS ECUACIONES
DE APARICION DE CO₂ Y TDN

```
DO 41 LL=1,4
READ(5,50)AK1,AK2,AK3,AK4,DEL
DO 41 JL=1,4
POX=800./R
M=500./DEL
XC=0
XTDN=0
WF=0
WRITE(6,141)
WRITE(6,50)AK1,AK2,AK3,AK4,DEL
DO 41 I=1,M
XXCAL=EXP(-AK1*DEL*FLOAT(I))
Z=AK3*(1.00-XC-XXCAL)+(AK4-AK3)*XTDN
A=Z/(1./DEL+AK3/2.)
B=(A/Z)*(AK4-AK3)/2.
ANUM=AK2*(1.00-XC-A/2.-XTDN-XXCAL)-AK4*XTDN
DENOM=1./DEL+AK2*B/2.+AK2/2.+AK4/2.
DELTDN=ANUM/DENOM
DELC=A+B*DELTON
XC=XC+DELC
XTDN=XTDN+DELTON
WF=WF+DEL
WRITE(6,100)I,WF,XC,XTDN,XXCAL
41 CONTINUE
50 FORMAT(4F10.7, F10.2)
100 FORMAT(10X,I8,4(10X,F10,6))
141 FORMAT(1H1)
STOP
END
```

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Koopman, H; Daams. J.; Nature (London) 186, 89. (1960).
- 2.- Rev. Physch. Chem. Japan 40 (2) 73-92 (1970).
- 3.- Yuzuru Takagi y otros; Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res (Tolio). 61 (3) (1967).
- 4.- Negoro Kanjii; Nisso Chemical. Ind. Co Ltd. Japan. 40 340, (1971).
- 5.- Polymer 12 (11). 730-40. (1971).
- 6.- C.E.N. April 17. 23 (1972)
- 7.- Carslston E.F. y otros Ind. Eng. Chem. 49. 1239 (1957)
- 8.- Yoda N y Matsubara I.J. Polymer Sci 2(A) 253 (1964).
- 9.- Monsanto O.S. Pat. 6. 413. 859 (1966).
- 10.- Nakamura, I. (Toyo Rayon Co. Ltd; Japan 15. 665 (1965)
- 11.- Nihail, R. e Istratoiv R. Acad. Rep. Populare Romine Studi Cercetari Chim. 6.83-161 (1958).
- 12.- Drewitt, J.G.M. y Lincoln J. (Celanese Corp.) U.S.Pat. - 2.551.732. (1951).
- 13.- Hydr. Proc. and Pet. Ref. 51 (1). 93. (1972),
- 14.- Hiroshi Hattori y Fujun Sh. (Toyo Rayon Co. Ltd.) Japan - 22.479 (1965).
- 15.- Giori C. (Poly. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Poly). Chem. - Abstracts. 77 (II). 20079a.
- 16.- Sze. Morgan C y otros para Lummus Co. Ger. 1.909. 44a.
- 17.- Winnick, Charles para Halcon Int. U.S. Pat. 3.632.635.
- 18.- Chemical Abstracts 76(VII). 112.903x. Brit. 1.260.755.
- 19.- Pugach, Joseph para Halcon Int. Brit. 1.140.939.
- 20.- Metktiev S.D. y otros Azerb. Khim Zh. (1). 53-6 (1965).
- 21.- Kitabatake, Michitoshi, etc. Japan 72.10.377 (1972).

- 22.- Stobaugh R.B. Hud. Proce. and Pet. Ref. 45. (4) 154 - (1966).
- 23.- U.S. Pat. 2.532.276.
- 24.- Breunan, P.J. Chem. Eng. 73, (2) (1966).
- 25.- U.S. Pat. 2.435.792.
- 26.- U.S. Pat. 2.550.978.
- 27.- Allied Chem. Co. U.S. Pat. 2.393.828.
- 28.- Michaels, A.S. Ind. Eng. Chem. 1.14-25 (1962).
- 29.- Rądzitzky P. Ind. Chim. Belge. 27 (2) 125-36 (1962).
- 30.- Plastic Industry News, 41. Marz. (1971).
- 31.- Chimie et Industrie-Genie Chimie 104 (6). 629-50 (1971).
- 32.- Wohl A. Agew. Chem. 35.593 (1922).
- 33.- Andrusso V.L. Angew Chem. 48.593 (1935).
- 34.- Cosby J.N. U.S. Pat. 2.481.826 (1949).
- 35.- Hadley D.J. para Allied Chemical and Dye. Cop. U.S. - 2.486.934.
- 36.- Stevenson A.C. Ind. Eng. Chem. 40. 1584 (1948).
- 37.- Distillers Co. Ltd. U.S. Pat. 2.838.558.
- 38.- Schell Oil Co. U.S. Pat. 3.260.731.
- 39.- Socony Vacuum Oil Co. U.S. Pat. 2.496.661.
- 40.- Ismailov R.G. y otros. Dokl. Akd. Nauk. Azerb. S.S.R. 26(8) (33-6) (1970).
- 41.- Lane Robert E. para Dow. Chem. U.S. Pat. 3.649.562.
- 42.- Farberke Hoechst. A.G. E.P. 1.001.674.
- 43.- Mektiev. S.D. y Gusseinov. M.G. Erdol-Wirtsch. Azerbaijani 40.35. (1961).
- 44.- California Research Co. U.S. Pat. 3.079.422.
- 45.- Halcon Int. Inc. Belgim. P. 668.043.
- 46.- Farbenfabriken Bayer A.G. D.A.S. 1.141.274.

- 47.- Japan Catalytic. Chem. Ind. Co. Japan P. 16.511 (1966)
- 48.- Suvurov B.V. y otros U.S.S.R. P. 110.059.
- 49.- Costa Novella E. y Camacho Rubio F. An. R.S. Esp. Fis. Quim. 64-B. 483. (1968).
- 50.- Costa Novella E. y Restory Zamora An. R.S. Esp. Fis. Quim. 63-B. 981. (1967).
- 51.- Costa Novella E. y Mallent Sánchez D. An. R.S. Esp. - Fis Quim. 59-B. 659. (1963).
- 52.- Costa Novella E. y Escardino Beulloch A. An. R.S. Esp. Fis. Quim. 58-B 791. (1962).
- 53.- Costa Novella E. y Mallent Sánchez D. An. R.S. Esp. - Fis Quim. 59-B. 669. (1963).
- 54.- Costa Novella E. y Restory Zamora An.R.Soc. Esp. Fis. Q. 63-B. 993. (1967).
- 55.- Costa Novella E. y Camacho Rubio F. An. R.Sco. Esp. - Fis. Quim. 64-B 855 (1968).
- 56.- Leva. M. "Fluidization" Mc-Graw-Hill 537. (1959).
- 57.- Simard G.L. Steger T.F. y otros Ind. Eng. Chem. 47. - 1424 (1955).
- 58.- Bhattacharya S.K. y Gulati I.B.; Ind. Eng. Chem. 50. - 1719 (1958).
- 59.- Thomas E. Corrigan. Chemical Engineering. 199-229 - (1955).
- 60.- Costa Novella y Sotelo Sancho An. R.S. Esp. Fis. y Q. 68-B 183 (1972).
- 61.- Suvurov Rafikov y otros J. Angew. Chem. 36 1848 (1963)
- 62.- Hoffman H. Chemiker Ztg/Chem. Apparatur 91. 392 (1967)